

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

TESE

**Análise da Contaminação por Metais Pesados e da
Fertilidade em Solos de Agroecossistema de
Montanha, Região Serrana - RJ**

Leonardo Durval Duarte Guimarães

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS E DA
FERTILIDADE EM SOLOS DE AGROECOSSISTEMA DE
MONTANHA, REGIÃO SERRANA - RJ**

LEONARDO DURVAL DUARTE GUIMARÃES

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Coorientação da Professora
Helena Saraiva Koenow Pinheiro

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutor**, no
Programa de Pós-Graduação em
Agronomia, Área de Concentração em
Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

Seropédica - RJ
Fevereiro de 2020

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

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

G963a	<p>Guimarães, Leonardo Durval Duarte, 1988- Análise da contaminação por metais pesados e da fertilidade em solos de agroecossistema de montanha, Região Serrana - RJ / Leonardo Durval Duarte Guimarães. – Seropédica, 2020. 187 f. : il.</p>
<p>Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Tese (Doutorado). – – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2020.</p> <p>1. Elementos-traço. 2. Poluição do solo. 3. Contaminação do solo. 4. Pedometria. 5. Modelos preditivos. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do , 1956-, orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo III. Título.</p>	

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

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



HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 22 / 2024 - CPGACS (12.28.01.00.00.00.27)

Nº do Protocolo: 23083.038636/2024-32

Seropédica-RJ, 01 de agosto de 2024.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

LEONARDO DURVAL DUARTE GUIMARÃES

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

TESE APROVADA EM 17/02/2020.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ

(Orientador)

César da Silva Chagas. Dr. Embrapa Agrobiologia

Waldir de Carvalho Júnior. Dr. Embrapa Agrobiologia

Eduardo Lima. Dr. UFRRJ

Erica Souto Abreu Lima. Dra. UFRRJ

(Assinado digitalmente em 01/08/2024 09:49)

EDUARDO LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 386715

(Assinado digitalmente em 01/08/2024 09:58)

ERICA SOUTO ABREU LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 1412091

(Assinado digitalmente em 01/08/2024 10:05)
NELSON MOURA BRASIL DO AMARAL SOBRINHO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DATS (11.39.00.35)
Matrícula: 387263

(Assinado digitalmente em 01/08/2024 12:08)
CESAR DA SILVA CHAGAS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 628.086.307-78

(Assinado digitalmente em 01/08/2024 08:47)
WALDIR DE CARVALHO JUNIOR
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 583.287.696-20

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/public/documentos/index.jsp>
informando seu número: **22**, ano: **2024**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data
de emissão: **01/08/2024** e o código de verificação: **9b6a7b19ac**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por tudo o que tem feito em minha vida.

Gostaria de poder agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse desenvolvido e realizado com sucesso.

Aos meus pais, Ana Cristina Durval Guimarães e Cosme Duarte Guimarães pela herança a mim deixada de honestidade, paciência e perseverança.

A minha esposa e companheira, Annelise Resende Teixeira Guimarães e filhos Vicente e Joaquim, pela compreensão das horas de dedicação, esquecidas da convivência, amo vocês.

A todos meus familiares, que apesar de nunca entenderem o que me mantinha em Seropédica, sempre me deram força e auxílio, sem os quais nunca terminaria esse trabalho. As minhas Avós Jurandyr (*in memorian*) e Vilma (*in memorian*), Tia Ana, André, Michele, Raphinha, Fernando e Simone muito obrigado por tudo e desculpa pela minha ausência, amo vocês.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia *Campus* Campo Novo do Parecis (IFMT-CNP) por ter propiciado a realização desse doutorado e por todo o suporte para meu crescimento profissional e pessoal, fato que me faz ter um carinho muito grande por esta Instituição.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo (PPGA-CS) por terem disponibilizado sua infraestrutura e recursos para o desenvolvimento do doutorado.

O meu agradecimento vai, especialmente, para o Professor Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, que aceitou o desafio de me orientar, pela confiança, paciência e pela grandiosa colaboração, sem a qual não poderia ter terminado o trabalho.

A Professora Dra. Helena Saraiva Koenow Pinheiro pelo desafio da coorientação dos trabalhos, e pela contribuição significativa em meu crescimento intelectual e pessoal.

Aos membros da banca, Dra. Erica Souto Abreu Lima, Dr. Cesar Chagas, Dr. Eduardo Lima e Dr. Waldir de Carvalho Júnior que aceitaram gentilmente participar da minha banca de defesa de tese, assim como pelas contribuições.

Aos amigos, pelo apoio e cumplicidade, nos momentos de tensão porque passamos, peço desculpas pela minha ausência, pelas brigas e falta de paciência.

Aos Professores do PPGA-CS pelas contribuições inestimáveis na construção do conhecimento.

Aos colegas do PPGA-CS que mesmo em sua maioria distantes, fisicamente, estiveram mais presentes do que nunca, o tempo todo durante o percurso árduo do estudo.

Aos colegas do Laboratório de Química e Poluição do Solo que sempre me apoiaram durante a realização desse trabalho, dando força e determinação. Vocês são mais que uma excelente equipe, vocês são uma família.

À Dra. Adriana França, ao Dr. Jair Guedes, aos membros da secretaria, Marquinho, Michele e Wagner e a todos os funcionários do Departamento de Solos, pela atenção, companheirismo e excelência em seus trabalhos.

Aos autores consultados, pelo conhecimento deixado para a posteridade, para todos indistintamente, que contribuem, inestimavelmente, para o desenvolvimento de toda a ciência.

À CAPES, FAPEMAT, FAPERJ e PPGA-CS pelo apoio financeiro e institucional, que possibilitaram o estudo e desenvolvimento dos trabalhos.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS!

*"Podemos julgar nosso progresso
pela coragem dos nossos
questionamentos e pela
profundidade de nossas respostas,
nossa vontade de abraçar o que é
verdadeiro ao invés daquilo que
nos faz sentir bem.*

(Carl Sagan)

RESUMO GERAL

GUIMARÃES, Leonardo Durval Duarte. **Análise da contaminação por metais pesados e da fertilidade em solos de agroecossistema de montanha, Região Serrana - RJ.** 2020. 187f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

Esta tese pretende completar algumas lacunas do conhecimento científico na avaliação da contaminação por metais pesados e fertilidade de solos da Região Serrana do Rio de Janeiro. A Região Serrana caracteriza-se pela produção intensiva de hortaliças, sendo a principal região produtora do Estado. Objetivo geral do estudo foi analisar e identificar quais fatores estavam influenciando na fertilidade e no enriquecimento por metais pesados do solo da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. Esse estudo foi realizado em duas etapas, a primeira (Capítulos I e II) na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro em área sem ou com baixa atividade antrópica e a segunda (Capítulos III e IV) em uma área agrícola com intensa atividade antrópica, em ambiente de montanha no município de Nova Friburgo - RJ. No Capítulo I, estimou-se a distribuição espacial dos teores naturais dos metais pesados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e analisou-se quais fatores influenciavam nessa distribuição. De uma forma geral, os fatores que mais influenciaram na distribuição natural dos metais pesados na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro foram o relevo local e o material de origem dos solos. No Capítulo II, avaliou-se a variabilidade espacial da fertilidade e identificou-se quais fontes influenciavam nessa variabilidade. De uma maneira geral, a variabilidade espacial da fertilidade natural dos solos na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro é influenciada, principalmente, pelo material de origem e o tipo de cobertura vegetal do solo. No Capítulo III, estudou-se a distribuição espacial da fertilidade de solos agrícolas com exploração intensiva de hortaliças e investigou-se as principais causas das alterações na variabilidade espacial ocorridas nos atributos químicos e físicos do solo. O cultivo intensivo de hortaliças, há mais de cinco décadas, em agroecossistema de montanha em Nova Friburgo - RJ, propiciou alterações na variabilidade espacial da fertilidade do solo, mudando os fatores influenciadores da distribuição da fertilidade. Em condições naturais, a maior influência era do material de origem e da cobertura vegetal do solo, entretanto em situações de uso intensivo os fatores relevo local e atividades agrícolas promoveram as maiores alterações com enriquecimento, principalmente, de fósforo e potássio. Entretanto, os atributos associados à acidez do solo sofreram poucas alterações. No Capítulo IV, examinou-se a distribuição espacial de metais pesados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em solos agrícolas e quais fatores estavam influenciando na distribuição espacial dos metais pesados na área de estudo. A distribuição dos metais pesados em solos agrícolas de região de montanha, Nova Friburgo - RJ, está sendo influenciada pelas atividades agrícolas desenvolvidas pelo cultivo intensivo de hortaliças, apresentando efeito direto no aumento das concentrações dos metais pesados nos solos, alterando assim a dinâmica de distribuição natural dos metais, que antes era influenciada somente pelo relevo e material de origem dos solos e passando a ser influenciada pela associação das atividades agrícolas como preparo do solo, adubação mineral e orgânica, relevo local e material de origem do solo.

Palavras chave: Elementos-traço. Poluição do solo. Contaminação do solo. Pedometria. Modelos preditivos. Acidez do solo.

GENERAL ABSTRACT

GUIMARÃES, Leonardo Durval Duarte. **Analysis of heavy metal contamination and fertility in mountain agro-ecosystem soils, Mountain Region - RJ.** 2020. 187f. Thesis (Doctor in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

This thesis aims to fill some gaps in scientific knowledge in the assessment of heavy metal contamination and soil fertility in the mountainous region of Rio de Janeiro. The Mountain Region is characterized by the intensive production of vegetables, being the main producing region in the State. The general objective of the study was to analyze and identify which factors were influencing fertility and enrichment by heavy metals in the soil of the mountainous region of the State of Rio de Janeiro. This study was carried out in two stages, the first (Chapters I and II) in the Mountain Region of the State of Rio de Janeiro in an area without or with low anthropic activity and the second (Chapters III and IV) in an agricultural area with intense anthropic activity, in a mountain environment in the municipality of Nova Friburgo - RJ. In chapter I, the spatial distribution of the natural content of heavy metals (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) was estimated and which factors influenced this distribution. In general, the factors that most influenced the natural distribution of heavy metals in the Mountain Region of the State of Rio de Janeiro were the local relief and the soil source material. In chapter II, the spatial variability of fertility was assessed and it was identified which sources influenced this variability. In general, the spatial variability of natural soil fertility in the Mountain Region of the State of Rio de Janeiro is influenced mainly by the source material and the type of soil cover. In chapter III, the spatial distribution of fertility in agricultural soils with intensive exploitation of vegetables was studied and the main causes of changes in spatial variability that occurred in the chemical and physical attributes of the soil were investigated. The intensive cultivation of vegetables, for more than five decades, in mountain agroecosystems in Nova Friburgo - RJ, led to changes in the spatial variability of soil fertility, changing the factors influencing the distribution of fertility. In natural conditions, the greatest influence was on the source material and the vegetation cover of the soil, however in situations of intensive use the factors local relief and agricultural activities promoted the greatest changes with enrichment, mainly of phosphorus and potassium. However, the attributes associated with soil acidity have undergone few changes. In chapter IV, the spatial distribution of heavy metals (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) was examined in agricultural soils and what factors were influencing the spatial distribution of heavy metals in the area of study. The distribution of heavy metals in agricultural soils in the mountain region, Nova Friburgo - RJ, is being influenced by agricultural activities developed by the intensive cultivation of vegetables, presenting a direct effect in increasing the concentrations of heavy metals in soils, thus changing the dynamics of distribution natural of metals, which before was influenced only by the relief and material of soil origin and started to be influenced by the association of agricultural activities such as soil preparation, mineral and organic fertilization, local relief and material of soil origin.

Key words: Trace elements. Ground pollution. Ground contamination. Pedometry. Predictive models. Soil acidity.

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1. Mapa do Estado do Rio de Janeiro com destaque para área de estudo, Região Serrana - RJ.....	3
Figura 2. Mapa de solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro (Adaptado de CARVALHO FILHO et al., 2003).....	4
Figura 3. Mapa de material de origem da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. (Adaptado de LEITE et al., 2004; SILVA et al., 2004).....	7
Figura 4. Mapa de localização do Município de Nova Friburgo com destaque para área de estudo, Barracão dos Mendes.....	8
Figura 5. Mapa de solos de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo - RJ. (Adaptado de CARVALHO FILHO et al., 2003).....	9
Figura 6. Mapa de litologia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo - RJ. (Adaptado de TUPINAMBÁ et al., 2012).....	11
Figura 7. Esquema de um semivariograma mostrando as suas propriedades.....	17
Figura 8. Arquitetura de ANN do tipo Feedforward.....	20
Figura 9. Distribuição dos pontos amostrais na área de estudo.....	27
Figura 10. Semivariogramas experimentais ajustados com modelos teóricos na profundidade 0-20 cm, utilizando o software GeoEst.....	36
Figura 11. Semivariogramas experimentais ajustados com modelos teóricos na profundidade 0-20 cm, utilizando o software R.....	37
Figura 12. Resultado da validação cruzada da utilização do software GeoEst, da profundidade 0-20 cm.....	40
Figura 13. Resultado da validação cruzada da utilização do software R, da profundidade 0-20 cm.....	41
Figura 14. Mapa da distribuição dos teores naturais de metais na Região Serrana do RJ utilizando krigagem ordinária para a profundidade de 0-20 cm.....	43
Figura 15. Mapa de altimetria da área de estudo	44
Figura 16. Mapa de declividade da área de estudo	44
Figura 17. Resultado da análise de componentes principais (ACP) dos metais em estudo.....	48
Figura 18. Semivariogramas das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}) e cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}), na profundidade de 0-20 cm	65
Figura 19. Semivariogramas das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.	66
Figura 20. Semivariogramas das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.....	67
Figura 21. Validação cruzada das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}) e cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}), na profundidade de 0-20 cm.	69
Figura 22. Validação cruzada das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.	70
Figura 23. Validação cruzada das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.....	71
Figura 24. Componente principal entre atributos químicos (pH, P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg , Al^{+3} , H+Al , Corg, CTC e V%), atributos granulométricos (areia, silte e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica – TWI).	74

Figura 25. Mapa de Uso e Ocupação do Solo da Região Serrana do Rio de Janeiro. Adaptado de IBGE (2016).....	75
Figura 26. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}), cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}) na profundidade de 0-20 cm.	76
Figura 27. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.....	77
Figura 28. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}), cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}) na profundidade de 0-20 cm.....	78
Figura 29. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.....	80
Figura 30. Mapas de krigagem ordinária das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm	82
Figura 31. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.83	83
Figura 32. Localização da área de estudo.....	89
Figura 33. Mapa de altimetria da área de estudo	90
Figura 34. Mapa de declividade da área de estudo	90
Figura 35. Dados climatológicos da área de estudo para período de janeiro de 2000 a dezembro de 2017 (Fonte: Dados da Rede do INMET)	91
Figura 36. Mapa de uso do solo da área de estudo. Apaptado de IBGE (2016).....	92
Figura 37. Preparo convecional do solo realizada no sentido da pendente, comumente conhecida como “morro abaixo. Fonte: Acervo pessoal de Matos (2016)	93
Figura 38. Semivariogramas das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}), cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}) na profundidade de 0-20 cm	100
Figura 39. Semivariogramas das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.	101
Figura 40. Semivariogramas das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.....	102
Figura 41. Validação com conjunto de dados independentes das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}), cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}) na profundidade de 0-20 cm.	105
Figura 42. Validação com conjunto de dados independentes das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.	106
Figura 43. Validação com conjunto de dados independentes das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.....	107
Figura 44. Componente Principal entre os atributos químicos (pH , P , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg , Al^{+3} , H+Al , CTC, V% e Corg), atributos granulométricos (areia, silte e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica - TWI).	110
Figura 45. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}) e cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}) na profundidade de 0-20 cm.	112

Figura 46. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: alumínio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), acidez potencial ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-0,2m.....	113
Figura 47. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), magnésio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), cálcio mais magnésio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) na profundidade de 0-20 cm.....	114
Figura 48. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: alumínio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), acidez potencial ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.....	116
Figura 49. Mapas de krigagem ordinária das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm	119
Figura 50. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.	120
Figura 51. Importância das variáveis preditoras medidas pelo modelo de BRT.....	138
Figura 52. Resultados do interative fit error e interative teste error para ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e alumínio (Al).....	142
Figura 53. Resultados do interative fit error e interative teste error para cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr) e cobre (Co).....	143
Figura 54. Resultados do interative fit error e interative tes error para níquel (Ni) e chumbo (Pb).....	144
Figura 55. Distribuições espaciais das concentrações de alumínio (Al), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), expressa em mg kg^{-1} , na área de estudo na profundidade 0-20 cm.....	150
Figura 56. Histogramas com percentual da área de estudo que apresenta valores de Cd, Co Cu, Pb, Ni, Zn, Cr e Mn superiores aos valores de referência determinados por Lima et al. (2018).....	151
Figura 57. Análise de Componente Principal dos metais em estudo.....	153

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Limite de detecção e de quantificação dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	28
Tabela 2. Taxa de recuperação dos metais no solo de referência NIST SRM 2709a - San Joaquim Soil, obtido pelo método EPA 3051A	28
Tabela 3. Parâmetros estatísticos dos metais pesados amostrados em duas profundidades, 0-20 cm e 20-40 cm.....	34
Tabela 4. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas: efeito pepita (C_0), contribuição (C_1), patamar (C_0+C_1) alcance (a), grau de dependência (GD), grau de aleatoriedade (E) e coeficiente de determinação (r^2)	38
Tabela 5. Resultados da validação cruzada (VC): desvio das médias (MBE), raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (r^2), coeficiente de correlação de Pearson (r).....	39
Tabela 6. Coeficiente de correlação de Pearson entre os teores naturais de metais pesados nos solos e os atributos do solo	45
Tabela 7. Dados e coordenadas dos pontos selecionados na região serrana do estado do Rio de Janeiro	56
Tabela 8. Análise descritiva dos atributos químicos e granulométricos na profundidade de 0-0,20 m e 0,20-0,40 m	60
Tabela 9. Distribuição das amostras em função das faixas de concentração de areia, silte, argila no solo.....	62
Tabela 10. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas: efeito pepita (C_0), contribuição (C_1), patamar (C_0+C_1) alcance (a), coeficiente de determinação (r^2), soma dos quadrados dos resíduos (SQR), grau de dependência espacial (GDE) e grau de aleatoriedade (E)	63
Tabela 11. Resultados da validação cruzada (VC): desvio das médias (MBE), raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (r^2), coeficiente de correlação de Pearson (r).....	68
Tabela 12. Coeficientes de correlação de Pearson entre os atributos químicos (pH, P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg, Al^{+3} , H+Al, Corg, V%, CTC), atributos granulométricos (areia, silte e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica - TWI).....	72
Tabela 13. Resultado dos questionários aplicados aos agricultores referente as principais práticas agrícolas adotadas nas propriedades agrícolas na área de estudo.....	91
Tabela 14. Distribuição das classes de declividade* para a área de estudo.....	93
Tabela 15. Análise descritiva dos atributos químicos e granulométricos na profundidade de 0-20 cm.....	96
Tabela 16. Distribuição das amostras em função das faixas de concentração de areia, silte, argila no solo.....	97
Tabela 17. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas: efeito pepita (C_0), contribuição (C_1), patamar (C_0+C_1) alcance (a), coeficiente de determinação (r^2), soma dos quadrados dos resíduos (SQR), grau de dependência espacial (GDE) e grau de aleatoriedade (E)	98
Tabela 18. Resultados da validação com conjunto de dados independente: desvio das médias (MBE), raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (r^2), coeficiente de correlação de Pearson (r)	104
Tabela 19. Coeficientes de correlação de Pearson entre os atributos químicos (pH, P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg, Al^{+3} , H+Al, Corg, V%, CTC), atributos granulométricos (areia, silte	

e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica - TWI).....	108
Tabela 20. Aporte total, em g ha ⁻¹ , de metais pesados através da adubação orgânica, adubação mineral e outras fontes (herbicidas, inseticidas e fungicidas).....	128
Tabela 21. Teores de metais pesados na composição dos insumos agrícolas utilizados na produção das olerícolas (alface, tomate, couve-flor) na área de estudo, microbacia de Barracão dos Mendes, município de Nova Friburgo-RJ. Fonte: Sousa (2017); Ribeiro (2019) e bula dos insumos.	129
Tabela 22. Listagem de covariáveis utilizadas no estudo, com seus respectivos significados e fonte de dados.	134
Tabela 23. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg, Fe e Mn para formação de três grupos de observações.....	136
Tabela 24. Desempenho preditivo dos modelos de BRT, com base na validação com conjunto de dados independente.	139
Tabela 25. Desempenho preditivo dos modelos de RF, com base na validação com conjunto de dados independente.	140
Tabela 26. Desempenho preditivo dos modelos de ANN, com base na validação com conjunto de dados independente.	141
Tabela 27. Análise descritiva dos teores pseudo totais dos metais pesados na profundidade de 0-20 cm.	147
Tabela 28. Valores de Referência de Qualidade para o solo da região serrana do Rio de Janeiro segundo Lima et al. (2018) e Valores orientadores de Prevenção e Intervenção a nível nacional segundo o CONAMA (2009).	148
Tabela 29. Coeficientes de correlação de Pearson para metais pesados (n=498).	152
Tabela 30. Quantidade de extraída, em g ha ⁻¹ , de metais pesados pelas hortaliças (couve flor, tomate, alface, salsa e couve mineira).....	156

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Caracterização das Áreas de Estudo	3
2.1.1. Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro	3
2.1.2. Nova Friburgo	8
2.2. Metais Pesados	12
2.2.1. Dinâmica de metais pesados no solo	13
2.3. Geoestatística	15
2.3.1. <i>Random Forest</i>	18
2.3.2. <i>Boosted Regression Tree</i>	18
2.3.3. <i>Artificial Neural Networks</i>	19
3. CAPÍTULO I DISTRIBUIÇÃO NATURAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA REGIÃO SERRANA DO RIO DE JANEIRO	22
3.1. RESUMO	23
3.2. ABSTRACT	24
3.3. INTRODUÇÃO	25
3.4. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.4.1. Amostragem de solo e procedimentos analíticos	27
3.4.2. Estatística descritiva e procedimentos geoestatísticos.....	29
3.4.3. Avaliação dos softwares geoestatísticos	31
3.4.4. Mapas temáticos	32
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.5.1. Estatística descritiva e Análise geoestatística.....	33
3.5.2. Avaliação dos softwares geoestatísticos	38
3.5.3. Avaliação da distribuição espacial dos metais	42
3.6. CONCLUSÕES.....	50
4. CAPÍTULO II DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA FERTILIDADE DO SOLO DA REGIÃO SERRANA DO RIO DE JANEIRO	51
4.1. RESUMO	52
4.2. ABSTRACT	53
4.3. INTRODUÇÃO	54
4.4. MATERIAL E MÉTODOS	56
4.4.1. Amostragem de solo e procedimentos analíticos	56
4.4.2. Estatística descritiva e procedimentos geoestatísticos.....	58
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.5.1. Análise geoestatística	63
4.5.2. Variabilidade dos atributos de fertilidade natural e textura do solo	71
4.6. CONCLUSÕES.....	84

5. CAPÍTULO III DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA FERTILIDADE DE SOLOS DE AGROECOSISTEMAS DE MONTANHA, NOVA FRIBURGO-RJ.....	85
5.1. RESUMO	86
5.2. ABSTRACT	87
5.3. INTRODUÇÃO	88
5.4. MATERIAL E MÉTODOS	89
5.4.1. Caracterização das práticas agrícolas adotadas na área.....	91
5.4.2. Amostragem de solo e procedimentos analíticos	94
5.4.3. Estatística descritiva e análise geoestatística	94
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.5.1. Análise descritiva	95
5.5.2. Análise geoestatística	98
5.5.3. Variabilidade dos atributos de fertilidade e textura do solo	107
5.6. CONCLUSÕES.....	122
6. CAPÍTULO IV DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM AGROECOSISTEMAS DE MONTANHA, NOVA FRIBURGO-RJ.....	123
6.1. RESUMO	124
6.2. ABSTRACT	125
6.3. INTRODUÇÃO	126
6.4. MATERIAL E MÉTODOS	128
6.4.1. Construção do banco de dados	133
6.4.2. Modelos preditivos	134
6.4.3. Avaliações dos modelos	135
6.4.4. Procedimentos estatísticos ou estatística descritiva.....	135
6.4.5. Classificação das amostras	135
6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	137
6.5.1. Desempenho do modelo BRT	137
6.5.2. Desempenho do modelo RF	139
6.5.3. Desempenho do modelo ANN.....	140
6.5.4. Comparando os modelos preditores	145
6.5.5. Distribuição dos metais	146
6.6. CONCLUSÕES.....	158
7. CONCLUSÕES GERAIS.....	159
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	160
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161

1. INTRODUÇÃO GERAL

A agricultura em regiões de montanha ou de encostas deve ser tratada com enfoque muito especial, pois estas regiões apresentam algumas particularidades que merecem ser consideradas, tais como, declividade e elevação média em relação ao nível do mar, que determinam grande variabilidade e vulnerabilidade de ambientes com certa proximidade, além de produzirem considerável quantidade de recursos hídricos (LÓPEZ NETTO e ASSIS, 2015).

No Brasil, a exploração agrícola sustentável em áreas de montanha ainda caminha a passos lentos, no sentido de se realizar uma agricultura que não agrida o meio ambiente. Em vários pontos do planeta, já ocorrem formas sustentáveis de exploração, como nas regiões dos Andes, na Europa e na Ásia. Segundo as Nações Unidas (2011), os ecossistemas de montanha ou de encosta ocupam, em média, 25% da superfície terrestre e constituem a base direta de sustento de quase 12 % da população mundial, proporcionando bens e serviços básicos para mais de 50% da população. O Brasil encontra-se entre os vinte países que apresentam a maior área montanhosa do globo, considerando-se as altas, médias e baixas montanhas (KPOS et al., 2000).

Segundo o relatório “Mountain Farming is Family Farming” a agricultura de montanha pode comprometer o fornecimento mundial de alimentos e/ou água potável (WYMAN VON DACH et al., 2013). Isso ocorre, pelo fato de que grande parte das nascentes de água do planeta estarem localizadas nas regiões mais altas, contribuindo para que esses ecossistemas de montanha sejam a base para as bacias hidrográficas e para a boa qualidade da água (MARTINELLI, 2007). Segundo Meybeck, Greeb e Vörösmarty (2001), a descarga hídrica proveniente das montanhas pode contribuir de 32% a 95% da descarga total dos recursos hídricos de uma bacia.

Somado a esses dados tem-se que aproximadamente 10% da população mundial vive em áreas montanhosas com altas encostas e cerca de 40% da humanidade ocupam as áreas de bacias hidrográficas que se localizam nas baixas e médias montanhas (NAÇÕES UNIDAS, 1992). Essas informações demonstram a necessidade da realização de estudos nesses ambientes. Atividades antrópicas inadequadas podem impactar esses ecossistemas muito frágeis, promovendo desmatamento, degradação do solo, contaminação do solo e até mesmo assoreamento dos cursos d’água.

O município de Nova Friburgo, localizado na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, a 136 quilômetros da capital fluminense, inserido no bioma Mata Atlântica e com declividade máxima de até 50%, tem a olericultura como principal atividade econômica, com uso intensivo de insumos agrícolas e com utilização de mão-de-obra, essencialmente, familiar.

Com a utilização intensiva de agroquímicos, os solos cultivados podem ser contaminados por metais pesados e absorvidos pelas hortaliças cultivadas, podendo causar a introdução na cadeia trófica e reduzindo a qualidade dos alimentos produzidos.

Diante do exposto, tem –se como hipótese geral que o uso excessivo de agroquímicos, e o manejo inadequado do solo, causado pela atividade intensiva de produção, associado a fatores do ambiente como: a topografia e elevação tem contribuido para o impacto na contaminação do solo, água, sedimentos e plantas hortícolas por metais pesados na área de estudo.

O objetivo geral do presente estudo consiste na construção de banco de dados geográficos, para análise e identificação dos fatores que mais influenciam no enriquecimento do solo por metais pesados na Região Serrana do Rio de Janeiro.

Para alcançar o objetivo proposto, as atividades desenvolvidas, necessariamente, contemplarão a utilização de técnicas de sensoriamento remoto, geotecnologias, modelagem matemática e estatística espacial para caracterizar a variabilidade espacial e temporal do solo da área de estudo. A abordagem utilizada visa dar subsídios a obtenções de mapas que representem a região de estudo como um todo, quantitativamente e qualitativamente.

O estudo foi realizado em duas etapas e será apresentado na forma de capítulos. A primeira etapa foi realizada na Região Serrana do Rio de Janeiro em área sem ou com baixa atividade antrópica e a segunda etapa na Microrregião de Barracão dos Mendes, município de Nova Friburgo, área agrícola com intensa atividade antrópica. Cabe ressaltar que as etapas também apresentam escalas diferentes, onde a primeira etapa é um estudo em escala regional e a segunda etapa um estudo em escala local.

O primeiro capítulo apresenta o estudo da distribuição natural dos metais pesados em solos da Região Serrana do Rio de Janeiro. Neste capítulo, foram feitos testes entre dois softwares geoestatísticos, a fim de comparar o desempenho destes na predição da variabilidade espacial dos valores naturais dos metais pesados. E por fim foram feitas análises para entender quais fatores estão influenciando a distribuição espacial dos metais em estudo.

O segundo capítulo apresenta o estudo da variabilidade espacial da fertilidade natural (atributos químicos e físicos do solo), por meio da geoestatística, em solos com baixa influência antrópica, localizados na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. Nesse capítulo, buscou-se um maior entendimento da relação entre a fertilidade dos solos e o material de origem (litologia).

O terceiro capítulo apresenta o estudo da distribuição espacial da fertilidade em solos agrícolas de Nova Friburgo, Rio de Janeiro. Nesse capítulo, avaliou-se a relação entre a fertilidade dos solos e a influência da atividade agrícola, através da avaliação das alterações da variabilidade espacial ocorridas nos atributos químicos e físicos do solo decorrentes do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, em agroecossistemas de montanha.

Finalizando, o quarto capítulo apresenta o estudo da distribuição espacial de metais pesados em solos agrícolas de Nova Friburgo, Rio de Janeiro. Nesse capítulo, foram testados três modelos preditivos, a fim de comparar o desempenho destes na predição da variabilidade espacial dos teores dos metais pesados em solos agrícolas. E por fim, foi realizada uma análise para entender quais fatores que mais influenciam na distribuição espacial dos metais pesados na área de estudo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Caracterização das Áreas de Estudo

2.1.1. Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro

A Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro é considerada uma das áreas de maior concentração de agricultores familiares do Estado, cujo foco da produção são olerícolas, as mais diversas possíveis, pois visam o abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, fazendo com que seja considerada o principal polo agrícola do Estado.

A Região Serrana se divide em 14 municípios: Cantagalo; São Sebastião Do Alto; Carmo; Santa Maria Madalena; Macuco; Duas Barras; Sumidouro; Cordeiro; Trajano De Morais; São José Do Vale Do Rio Preto; Bom Jardim; Teresópolis; Nova Friburgo, e Petrópolis, totalizando uma área de 6.881,91 km² (Figura 1)

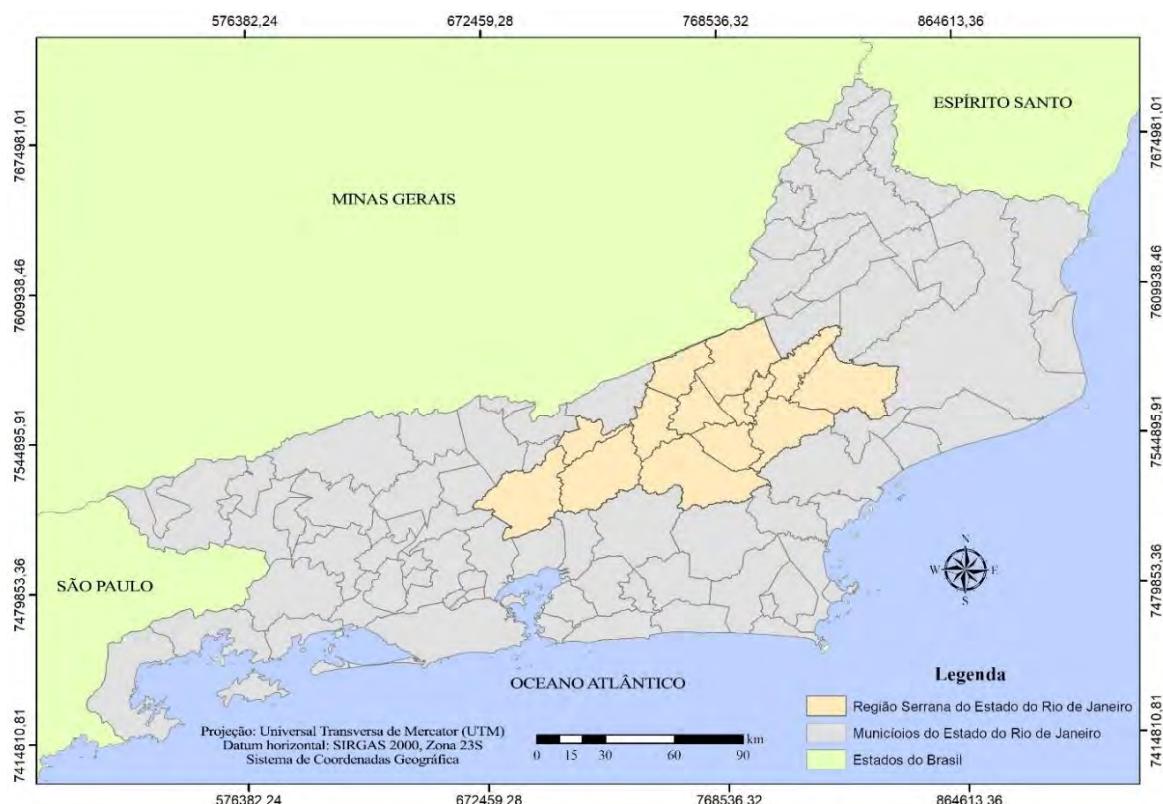


Figura 1. Mapa do Estado do Rio de Janeiro com destaque para área de estudo, Região Serrana - RJ.

a) Solos

Segundo Anjos e Pereira (2013), o solo possui diversas definições e cada definição é dada por um ponto de vista específico. Neste trabalho, tratou-se o solo sob a ótica agronômica, onde segundo os autores, o solo é considerado como a cobertura superficial da crosta terrestre, constituído tanto de material mineral quanto orgânico, cuja a função é dar suporte ao crescimento de planta e outros organismos no solo, com capacidade de armazenar água e ar.

Sendo o solo um sistema dinâmico, ou seja, está sempre sofrendo alteração, evoluindo, pois o mesmo se desenvolve e se forma de maneira contínua no ambiente em que está inserido (EMBRAPA, 2013; ANJOS e PEREIRA, 2013). Pensando nesse processo dinâmico de formação dos solos, Jenny (1994), descreveu os fatores de formação do solo e definiu a equação $S = f(m, cl, r, o, t)$, onde formação do solo é dada pela interação dos fatores material de origem (m), clima (c), relevo (r), organismos (o) ao longo do tempo (t). Em outras palavras, tem-se que o solo é o resultado da ação conjunta dos intemperismos físico, químico e biológico (clima e organismos) sobre o material de origem (m), em função do relevo (r) e do tempo (t), que está em permanente transformação.

Segundo Carvalho (1995), a composição mineralógica do solo é resultado do intemperismo químico, físico e biológico sofrida pelo material de origem (rocha matriz) e também pelo acúmulo do transporte de material alterado ao longo do tempo. Com isso, tem-se que os solos da área de estudo serão tão similares quanto mais similares forem as rochas mães que os originaram e quanto mais similar for o clima e relevo local.

Os metais pesados ocorrem como constituintes de minerais primários das rochas, sejam elas de origem ígneas, metamórficas ou sedimentares, por isso esses elementos são tidos como excelentes indicadores da variabilidade natural na composição dos solos, devido ao fato dos teores naturais desses elementos no solo estarem, diretamente, relacionados à sua matriz mineralógica (HUISMAN et al., 1997; RICHARD et al., 1999; BLASER et al., 2000; BACON E HUDSON, 2001).

Analizando o mapa de solos (Figura 2), observa-se que os solos existentes na área de estudo são das sub-ordens: Argissolo Amarelo; Argissolo Vermelho; Argissolo Vermelho-Amarelo; Cambissolo Háplico; Gleissolo Háplico; Latossolo Vermelho; Latossolo Vermelho-Amarelo; Neossolo Flúvico, e Neossolo Litólico. Existe presença também de afloramento de rochas.

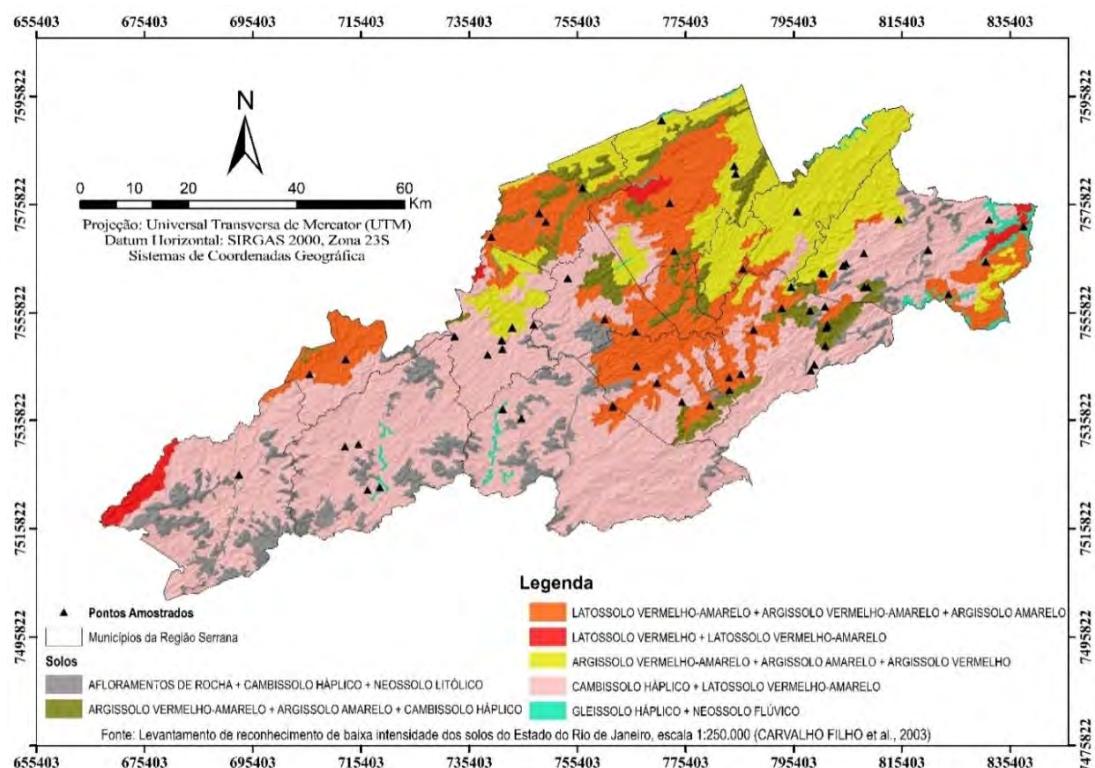


Figura 2. Mapa de solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro (Adaptado de CARVALHO FILHO et al., 2003).

Em relação as associações de solo encontradas na Região Serrana do RJ, observa-se na Figura 2, que há um predomínio de Cambissolo Háplico e Latossolo Vermelho-Amarelos (49%); Latossolo Vermelho-Amarelo, Argissolo Vermelho-Amarelo e Argissolo Amarelo (19%); e Argissolo Vermelho-Amarelo, Argissolo Amarelo e Argissolo Vermelho (15%) na região, perfazendo 83 % da área de estudo. Seguidos por 9% de associações de Afloramento de rocha, Cambissolo Háplico e Neossolo Litólico; 6% de associações de Argissolo Vermelho-Amarelo, Argissolo Amarelo e Cambissolo Háplico; 1% de associações de Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho-Amarelo; e 1% de associações de Gleissolo Háplico e Neossolo Flúvico.

Normalmente, os Argissolos da área de estudo são solos profundos a muito profundos, (1,50 m a 2,5 m). Quanto a drenagem são bem a moderadamente drenados. Quanto a fertilidade natural desses solos é variável, mas, geralmente, apresentam baixa fertilidade e forte acidez, e também apresentam uma alta suscetibilidade a erosão. É possível observar na Figura 2, a presença na área das subordens dos Argissolos Amarelos, Argissolos Vermelhos e Argissolos Vermelho-Amarelos. Sendo que os Argissolo Vermelhos estão localizados predominantemente na paisagem em relevo forte-ondulado, enquanto os Argissolos Vermelho-amarelos em relevo ondulado e forte ondulado e os Argissolo Amarelo em relevo suave-ondulado e ondulado.

Os Latossolos da área de estudo são solos profundos a muito profundos (mais de 2 m de espessura dos horizontes A+B), homogêneos (geralmente os horizontes tem transição gradual) e altamente intemperizado. Quanto a drenagem são solos bem drenados. Apresentam pouco ou nenhum aumento do teor de argila com a profundidade. A fertilidade natural é baixa com forte acidez. Observa-se na Figura 2, a ocorrência das subordens dos Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos, ambos os solos estão localizados em relevos ondulado a forte-ondulado, sendo encontrado algumas áreas de relevo montanhoso.

Uma característica que cabe destaque é o fato dos Latossolos serem solos profundos com uma boa drenagem, e uma porosidade alta, fazendo desse solo uma menor suscetibilidade a erosão quando comparado as outras ordens de solo encontradas na área de estudo. Por exemplo, ao se imaginar um Latossolo e um Argissolo na mesma posição de paisagem, o Argissolo apresentará uma maior suscetibilidade a erosão do que o Latossolo, isso devido a diferença entre a textura e a permeabilidade à agua do horizonte A para o B (B textural) dos Argissolos e o fato também da boa drenagem dos Latossolos e sua porosidade alta (maior que 50% do volume total).

Pode-se fazer pequenas inferências quanto ao material originário dos Latossolos e Argissolos da área em questão, tem-se que tanto para os Argissolos Vermelhos quanto para os Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos os prováveis materiais de origem rochas de caráter básico ou intermediário, com predomínio de minerais primários ricos em Fe e Mg ou até mesmo serem formados de sedimentos originados dessas rochas. Já, os Argissolos Vermelho-Amarelos e Argissolos Amarelos tem como prováveis materiais de origem rochas de caráter ácido (granito e gnaisses), ou sedimentos originados dessas rochas.

Os Cambissolos encontrados na área são solos pouco profundos e apresentam uma drenagem que varia de bem drenado a imperfeitamente drenado. Quanto a fertilidade natural desses solos é variável, assim como sua aptidão agrícola. Sendo que na área de estudo, há ocorrência apenas da subordem dos Cambissolos Háplicos, cuja a ocorrência se dá em diversas condições de relevo.

Os Cambissolos apresentam uma pedogênese pouco desenvolvida (processo intermediário de formação), onde é possível observar a presença de micas e feldspatos (minerais primários facilmente intemperizado) na fração areia desse solo, fato esse que caracteriza uma pequena transformação do material de origem do solo e um baixo grau de intemperismo sobre esse material (ANJOS e PEREIRA, 2013).

Geralmente, os Cambissolos Háplicos na área de estudo estão associados aos Argissolos Vermelho-Amarelos, Argissolos Amarelos e Latossolos Vermelho-Amarelos, mas tem-se também Cambissolos Háplicos associados a afloramento de rochas e Neossolos Litólicos. Os Cambissolos Háplicos se diferenciam dos Argissolos pela ausência de gradiente textural, e dos Latossolos pela presença de minerais primários facilmente intemperizáveis (micas e feldspatos), presença de fragmentos da rocha matriz no horizonte B semi ou não intemperizada no perfil ou ainda mesmo pela relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki) $>2,2$ (ANJOS e PEREIRA, 2013; EMBRAPA, 2013).

Os Gleissolos na área de estudo são solos jovens, pouco desenvolvidos e originados de sedimentos quaternários, solos rasos, com drenagem deficiente, propiciando a característica de mal drenado ou muito mal drenado. Devido ser originado de sedimentos apresentam uma variabilidade em suas características físicas, químicas e mineralógicas, resultando em fertilidade natural variável. Sendo que na área de estudo há ocorrência de apenas a subordem dos Gleissolos Háplicos, onde, geralmente, estão associados aos Neossolos Flúvicos. Na área de estudo, tem-se tanto Gleissolos em relevo plano, nas baixadas quanto Gleissolos em ambientes de alta altitude em condições de drenagem impedida.

Os Neossolos na área de estudo são solos pouco desenvolvidos, que não apresentam grandes alterações em relação ao material originário, devido à baixa intensidade dos processos pedogenéticos. Na área de estudo, tem-se distribuídos as subordens dos Neossolos Flúvicos e os Neossolos Litólicos, onde, geralmente, os Neossolos Flúvicos estão associados aos Gleissolos Háplicos e os Neossolos Litólicos estão associados aos afloramentos de rochas e aos Cambissolos Háplicos. Sendo que os Neossolos Litólicos estão localizados, predominantemente, na paisagem em relevo forte-ondulado, montanhoso e escarpado, enquanto os Neossolos Flúvicos em relevo plano, suave-ondulado e ondulado.

Em síntese os solos da área de estudo são solos de carga variável dependentes do pH. Em sua maioria, são solos bastante ácidos e intemperizados, na fração argila ricos em óxidos (óxidos, hidróxidos e oxiidróxidos) de ferro (hematita e goethita) e de alumínio (gibbsita), argilas de baixa atividade do tipo 1:1, com predomínio de caulinita e pobres em matéria orgânica. Por se tratarem de solos intemperizados, qualquer alteração de pH causa a alteração de carga na superfície dos colóides.

b) Litologia

Foi realizada uma simplificação da litologia em termos de material de origem para os solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. Onde adotou-se seis classes de material de origem (Figura 3) Granitóides, Rochas Charnockíticas, Rochas Gnáissicas, Rochas Graníticas, Rochas Granodioríticas e Tonalíticas e Sedimentos Quaternários.

A mineralogia contida nos granitóides apresenta domínios de hornblenda e biotita com intercalações de rocha calcissilicática e quartzitos. Enquanto a mineralogia principal das rochas charnockíticas é constituída por quartzo, feldspato esverdeado, K-feldspato, piroxênio, granada, pouca biotita, mineral opaco, zircão e apatita. Enclaves de biotita-granada gnaisse, anfibolito e rocha calcissilicática são comuns.

Entretanto, as rochas gnáissicas apresentam em sua mineralogia principalmente, biotita gnaisse com intercalações de granada, muscovita, hornblenda, plagioglásio, biotita xisto, rochas calcissilicáticas, rico em restos de paragnaisse. Por sua vez, as rochas graníticas, apresentam composição mineralógica representada, essencialmente, por quartzo, feldspato potássico, plagioclásio, aos quais, frequentemente, associam-se em quantidades bem menores minerais maficos, como a biotita, ou félsicos como a muscovita. Além de minerais acessórios, como titanita, apatita, zircão, allanita e minerais opacos.

As rochas granodioríticas e rochas tonalíticas são constituídas, essencialmente, por granada, hornblenda, biotita granodiorito, rico em xenólitos de paragnaisse, biotita tonalitos, plagioclásio, granodiorito e pouca granada. E por fim, os Sedimentos Quaternários são depósitos coluvio-aluvionares recentes, compostos por areias com intercalações de argila, cascalho e restos de matéria orgânica.

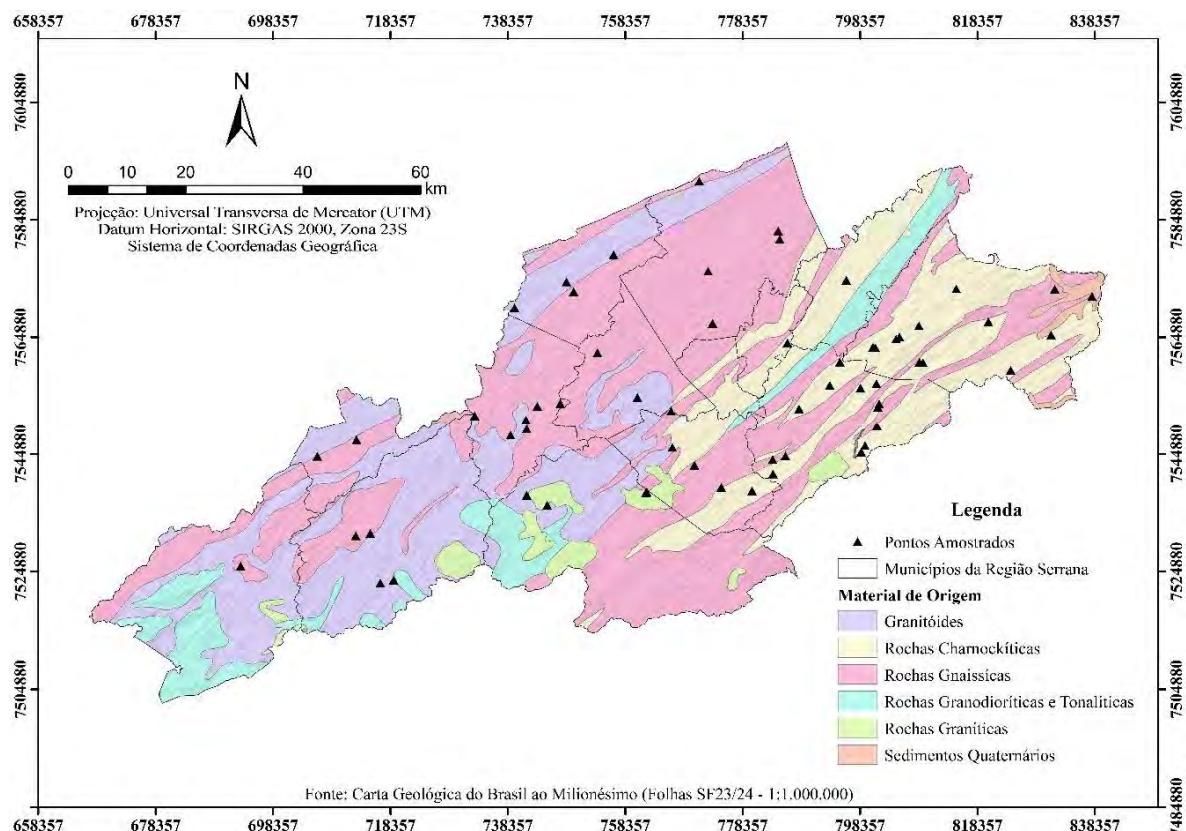


Figura 3. Mapa de material de origem da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. (Adaptado de LEITE et al., 2004; SILVA et al., 2004).

Em relação ao material de origem, observa-se que há um predomínio de rochas gnáissicas (44,4%), granitóides (24,6%) e rochas charnockíticas (19,6%) na região, perfazendo 88,6 % da área de estudo, que apresentam em sua mineralogia principal, minerais ferromagnesianos como, biotita, hornblenda e piroxênio, que podem estar associados a origem dos metais pesados nesses solos. Corroborando com Tupinambá (1999), que ao estudar a litologia da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, encontrou que a área é composta em sua maioria por maciços graníticos e gnáissicos.

Contudo, é possível destacar que esses materiais de origem citados, anteriormente, são materiais em sua maioria ácidos, que consequentemente irão dar origem a solos ácidos, apresentando uma mineralogia diversa que irão contribuir como percursos de óxidos de Fe, Al e Mn, e muito, provavelmente, como fontes de bases nesses solos (Ca, Mg, K, principalmente).

Salvo os casos onde se tem uma intensa influência antrópica, os teores dos metais pesados no solo tendem a refletir os teores contidos no material de origem (CHESWORTH, 1973). De acordo com Jing-Sheng et al. (1999) e Oliveira et al. (2004) é possível se fazer relação direta dos materiais de origem de solos e a caracterização dos diferentes tipos de solos.

No entanto, Resende et al. (1986) e Curi e Franzmeier (1984; 1987) apesar de concordarem com Jing-Sheng et al. (1999), salientam para a dificuldade em definir a intensidade da influência do material de origem nos solos formados, ou seja, se esse solo foi formado por um material ou mais materiais de origem. Esses autores atribuem essa dificuldade ao fato de se considerar que em uma mesma área possa existir mais de uma formação geológica, desta forma termos áreas de interposição das contribuições no material intemperizado formador do solo.

2.1.2. Nova Friburgo

O município de Nova Friburgo localiza-se na Região Serrana do estado do Rio de Janeiro com uma elevação média do nível do mar de 846 metros, entre as coordenadas geográficas: latitude 22°16' Sul e longitude 42°31' Oeste. A divisão política do município é feita em oito distritos, sendo: Nova Friburgo (Sede), Riograndina, Campo do Coelho, Amparo, Lumiar, Conselheiro Paulino, São Pedro da Serra e Mury. De acordo com IBGE (2010) Nova Friburgo possui 182.082 habitantes, distribuídos em uma área de 933,4 km².

Nova Friburgo é considerada uma das áreas de maior concentração de agricultores familiares, produtores de hortaliças, no Estado do Rio de Janeiro que atende a grande demanda de abastecimento da região Metropolitana, e para a CEASA-RJ. Além de olerícolas, Nova Friburgo é considerada a segunda maior produtora de flores do Brasil, sendo superada apenas por Holambra - SP.

A área de estudo está inserida dentro da Microrregião de Barracão dos Mendes (Figura 4), localizada em Campo do Coelho, terceiro distrito de Nova Friburgo. A área da Microrregião é caracterizada pelo vale do Rio Grande e pelos vales de seus afluentes, sendo de um lado o Córrego Grande e do outro os Córregos da Serra do Rio Grande e da Florândia da Serra.

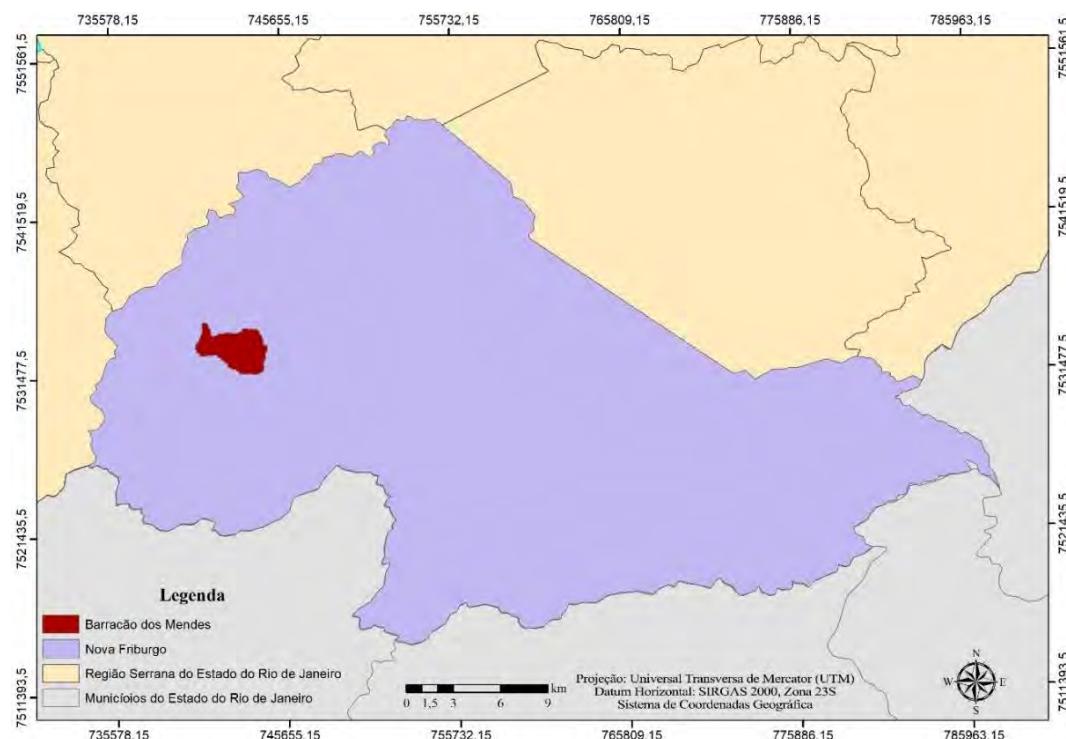


Figura 4. Mapa de localização do Município de Nova Friburgo com destaque para área de estudo, Barracão dos Mendes.

Segundo dados do Programa Rio Rural (2014) no distrito de Campo do Coelho há o predomínio da agricultura familiar, que compreende comunidades com 244 agricultores em média, onde a olericultura é o centro da atividade econômica, com utilização intensiva de mão-de-obra familiar. As principais culturas olerícolas produzidas na região são: couve-flor (1.000 ha), tomate (400 ha), alface (100 ha) e outras olerícolas (300 ha).

a) Solos

Analizando o mapa de solos da microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo - RJ (Figura 5), observa-se que os solos mais expressivos na área de estudo são os Cambissolo Háplico, Gleissolo Háplico, Latossolo Vermelho-Amarelo e Neossolo Litólico. No entanto, ao se analisar o levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do Estado do Rio de Janeiro (CARVALHO FILHO et al., 2003), tem-se que as unidades de mapeamento correspondentes a área de estudo são compostas em sua totalidade por associações de solos, compostas usualmente por duas ou três classes de solos.

A unidade de mapeamento CXbd6 é composta em sua maioria por CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico (50% da unidade), de textura argilosa ou média; seguidos por LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico (30% da unidade), de textura argilosa; e LATOSSOLO AMARELO Distrófico típico (20% da unidade), de textura argilosa. A ocorrência desses solos é predominante em relevo montanhoso e forte ondulado.

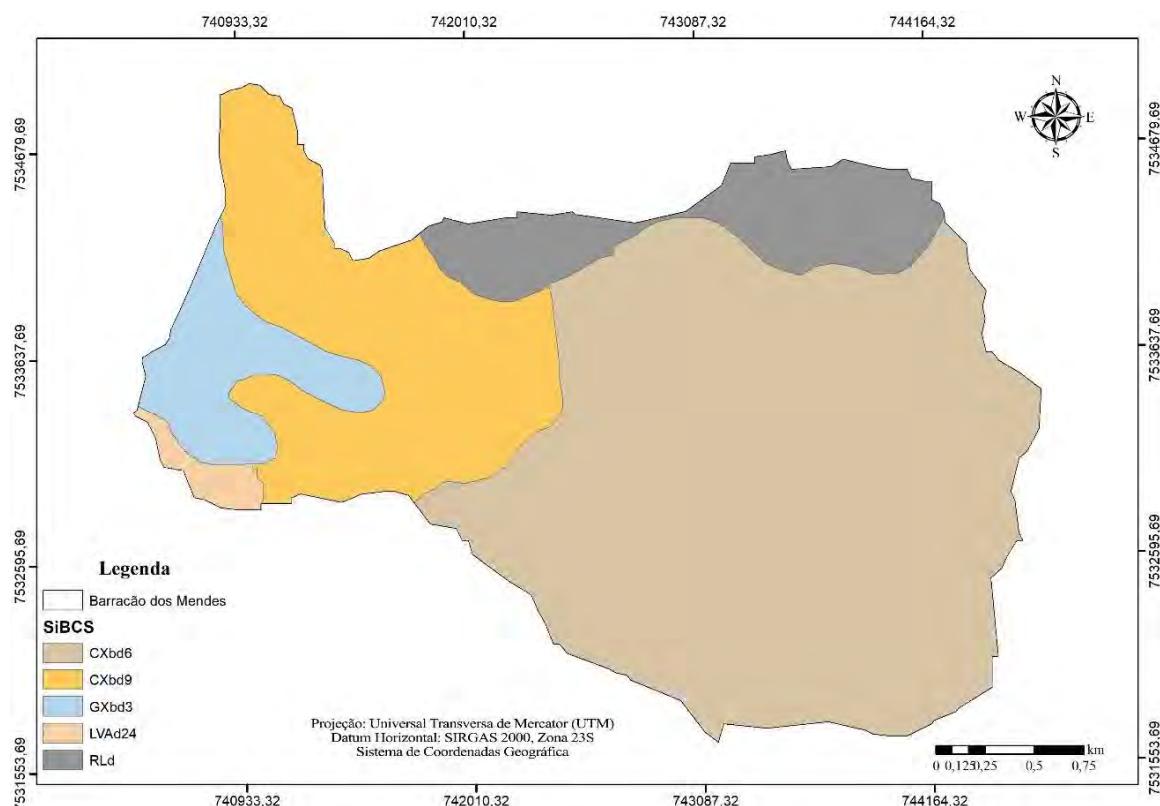


Figura 5. Mapa de solos de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo - RJ. (Adaptado de CARVALHO FILHO et al., 2003).

A unidade de mapeamento CXbd9 é composta em sua maioria por CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico (60% da unidade), de textura média ou argilosa; seguidos por LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico (20% da unidade), de textura

argilosa; e LATOSSOLO AMARELO Distrófico típico (20%), de textura argilosa. A ocorrência desses solo é predominante em relevo forte ondulado e montanhoso.

Enquanto a unidade de mapeamento GXbd3 é composta em sua maioria por GLEISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico (60% da unidade), de textura argilosa ou muito argilosa e NEOSSOLO FLÚVICO Tb Distrófico gleico ou típico (40% da unidade), de textura média ou argilosa/média. A ocorrência desses solo é predominante em relevo plano.

Já a unidade de mapeamento LVAd24 é composta em sua maioria por LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico (40% da unidade), de textura argilosa ou muito argilosa; seguidos por LATOSSOLO AMARELO Distrófico típico (40% da unidade), de textura argilosa ou muito argilosa; e CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico (20% da unidade), textura argilosa ou média. A ocorrência desses solos é predominante em relevo forte ondulado e ondulado.

E por fim, a unidade de mapeamento RLd é composta em sua maioria por NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico (80% da unidade), de textura média ou argilosa, fase rochosa e CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico léptico ou típico (20%), textura média ou argilosa. A ocorrência desses solos é predominante em relevo escarpado e montanhoso (80-20%).

Em relação as associações de solo encontradas na microbacia de Barracão dos Mendes, observa-se na Figura 5, que há um predomínio de 82% de Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Amarelo (onde 61% corresponde a CXbd6 e 21% a CXbd9). Seguidos de 10 % de Neossolo Litólico e Cambissolo Háplico; 7% Gleissolo Háplico e Neossolo Flúvico; e 1% de Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Amarelo e Cambissolo Háplico.

b) Litologia

Analizando o mapa de litologia da microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo - RJ (Figura 6), é possível observar que a área de estudo é composta por quatro unidades distintas: Complexo Rio Negro - NP23γ1rn, Suíte Cordeiro - NP3γ12co, Corpo Nova Friburgo - O1γ6nf-nf e Depósito Colúvio-Aluvionar - Qca.

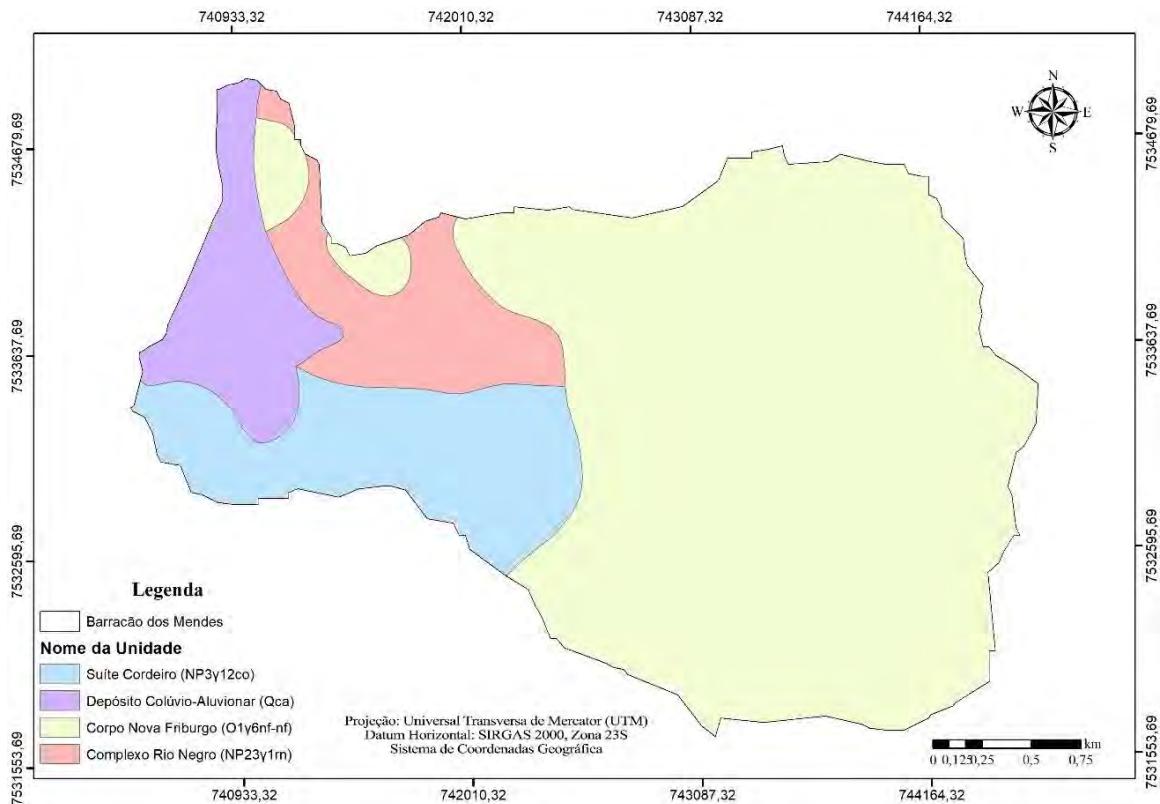


Figura 6. Mapa de litologia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo - RJ. (Adaptado de TUPINAMBÁ et al., 2012).

Em relação a litologia da microbacia de Barracão dos Mendes, observa-se na Figura 6, que há um predomínio de 69% da unidade de mapeamento Corpo Nova Friburgo. Seguido de 14 % da Suíte Cordeiro, 9% de Complexo Rio Negro e 8% de Depósito Colúvio-Aluvionar.

A unidade Complexo Rio Negro (NP23γ1rn) é composta por rochas metamórficas, tal como ortognaisse. Sendo que a caracterização do ortognaisse, segundo Costa (2017), Tupinambá et al. (2012) e Valeriano et al. (2012), é predominantemente de plagioclásio e quartzo, com feldspato potássico em menor proporção; biotita e hornblenda ocorrendo em pequena proporção; titanita e a granada se evidenciam como minerais primários em algumas localidades, com a primeira em maior proporção; tendo ainda como minerais acessórios mais comuns: apatita, zircão e minerais opacos.

Enquanto a unidade Suíte Cordeiro (NP3γ12co) é composta por rochas metamórficas, tal como gnaisse. Sendo que a caracterização do gnaisse, segundo Tupinambá et al. (2012), é predominantemente de feldspato potássico e quartzo, com plagioclásio em menor proporção; biotita ocorrendo em pequena proporção; muscovita e a granada se evidenciam como minerais primários em algumas localidades, com a primeira em maior proporção; tendo ainda como minerais acessórios mais comuns: apatita, allanita, zircão e minerais acessórios.

Já a unidade Corpo Nova Friburgo (O1γ6nf-nf) é composta por rochas ígneas, tal como granito. Sendo que a caracterização do granito, segundo Costa (2017); Tupinambá et al. (2012); e Tupinambá, Teixeira e Heilbron (2013), a composição mineralógica é representada essencialmente por quartzo, feldspato potássico, plagioclásio e biotita, além de minerais acessórios, como titanita, apatita, zircão, allanita, muscovita e minerais opacos.

E por fim, a unidade Depósito Colúvio-Aluvionar é composta por sedimentos coluvionar, sedimentos aluvionar (material superficial). O depósito das planícies coluvio-aluvionares são constituídos por sedimentos arenosos intercalados por camadas argilosas

depositadas durante os eventos de inundação na época das cheias, além de níveis de sedimentos grossos (seixos e blocos) nos canais fluviais (Tupinambá et al., 2012). O tipo de sedimento depositado pelos rios depende da capacidade de transporte dos fluxos fluviais, assim quanto maior energia de transporte, maior o tamanho dos grãos dos sedimentos.

2.2. Metais Pesados

Nas últimas décadas, diversos pesquisadores e autores (GARCIA et al., 1990; MALAVOTA, 1994; ALLOWAY, 1995; ADRIANO, 2001; DUFFUS, 2002; AMARAL SOBRINHO et al., 2009; MADRID, 2010; TAVARES, 2013) reportaram definições para metal pesado, onde o termo metal pesado é amplamente utilizado para identificar um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais, cuja a característica principal destes elementos é o peso específico maior do que 6 g cm^{-3} e/ou número atômico maior do que vinte.

Muitas vezes são utilizados alguns sinônimos, como: elementos-traço ou metais-traço, no entanto segundo Malavota (1994), Soares (2004) e Tavares (2013) não são adequados, visto que o quantitativo traço na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem ser quantificados pelos métodos empregados na sua determinação por serem muito baixos. Outras terminologias comumente utilizadas na literatura são metais tóxicos ou elementos tóxicos (MADRID, 2010). Normalmente, atribui-se a denominação de metal pesado a todo e qualquer elemento que estejam associados à toxicidade à plantas e animais, à poluição e à contaminação ambiental (LIMA e MERÇON, 2011). Em sua revisão bibliográfica, Duffus (2002) constatou que, nas últimas décadas, o conceito metal pesado tem sido usado em várias publicações e legislações como um grupo de metais e semimetais associados com contaminações e potencial toxicidade e ecotoxicidade.

Diante disto, para fins desse trabalho será adotada a terminologia metais pesados. Os metais pesados encontram-se distribuídos por toda a natureza e apresentam uma variedade de papéis nos sistemas biológicos variando de reguladores de processos biológicos até importantes componentes da estrutura das proteínas (AGUIAR, 2002; TAVARES, 2013). Cabe salientar que, uma importante característica é que alguns metais pesados, apesar de serem essenciais às plantas, animais e considerados biogênicos, ou seja, serem fundamentais para o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, também apresentam um grande potencial para tornarem-se tóxicos quando alcançam valores acima das concentrações limites (AGUIAR, 2002).

Segundo Alloway e Ayers (1996), alguns metais pesados são nutrientes essenciais para plantas, e por serem absorvidos em pequenas quantidades são chamados de micronutrientes, dentre eles: Cu, Fe, Mn e Zn; outros já são benéficos ao crescimento das plantas, dentre eles Co e Ni. A esses que apresentam essencialidade podemos atribuir a terminologia de elementos potencialmente tóxico. E outros não são essenciais ou não apresentam função biológica, e também causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância das plantas, e não causam deficiência em baixas concentrações, como os elementos: Al, Cd, Cr e Pb. A esses que não apresentam essencialidade alguma, podemos atribuir a terminologia de elementos tóxicos.

Os metais pesados presentes no solos podem ser divididos quanto à sua origem, em metais litogênicos, quando são provenientes de fontes geológicas, como resíduos de rocha ou liberados pelo intemperismo e metais antropogênicos, quando são adicionados ao solo pela atividade humana, como mineração, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes (ALLOWAY, 1995; CAMARGO et al., 2001; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001; TAVARES, 2013).

2.2.1. Dinâmica de metais pesados no solo

Os metais pesados podem ser encontrados nos solos das seguintes formas: na solução do solo; adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca; adsorvidos especificamente na superfície das partículas inorgânicas coloidais, oclusos através da coprecipitação dos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn e precipitados e complexados pelas substâncias húmicas da matéria orgânica (LAKE et al., 1984; ALLOWAY, 1995; COSTA et al., 2005; MARTINS et al., 2011).

Os principais fatores que controlam a distribuição dos metais entre as fases líquida e sólida do solo, segundo Cavallaro e McBride (1980) são: a concentração do metal na solução, a quantidade e a forma na qual esse metal se apresenta (especiação), o pH do solo e o tempo de contato. De acordo com Oliveira e Marins (2011), a disponibilidade dos metais nos solos está diretamente relacionada às formas geoquímicas, que por sua vez são controladas por reações químicas e processos físicos que dependem do pH, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica da fração argila do solo (PLASSARD et al., 2000; MATOS et al., 2001; ALLEONI et al., 2005).

Nesse sentido, a disponibilidade de metais pesados nos solos é oriunda de um conjunto de reações que ocorrem, simultaneamente, onde essas são as reações de adsorção-dessorção, precipitação-dissolução, oxidação-redução e complexação-dissociação. Essas reações interferem na dinâmica dos metais e vão alterar a distribuição geoquímica desses elementos no solo (ALLOWAY, 1995; MEURER, 2004; HE et al., 2005).

Entretanto, de acordo com Ford et al. (2001), que em baixas concentrações a adsorção é o mais importante processo regulador da concentração de metais na solução do solo. Segundo Swift e McLaren (1991) as reações de adsorção-dessorção de metais nas superfícies dos constituintes coloidais do solo, seja ele mineral ou orgânico, são consideradas responsáveis pela concentração na solução do solo e consequentemente pela disponibilidade desses elementos às plantas.

Quando se estuda o processo de sorção dos metais pesados, de acordo com Camargo et al. (2001), tem-se como principais reações envolvidas a adsorção não específica, íons adsorvidos na camada iônica difusa, a adsorção específica e a complexação com a matéria orgânica.

A adsorção não-específica envolve mecanismos de formação de complexo de esfera externa (*outer-sphere*) e também de íons adsorvidos na camada iônica difusa (JI e LI, 1997; MEURER, 2004). Na adsorção não específica, ocorrem reações somente de atração por cargas elétricas contrárias, são todas ligações iônicas (troca iônica), onde os elétrons não são compartilhados e são facilmente trocáveis (JI e LI, 1997). Assim, a adsorção não-específica é resultado da ação de forças eletrostáticas entre cátions metálicos presentes na solução do solo e a superfície carregada com cargas negativas dos colóides do solo. Cabe salientar que caracteriza esse tipo de adsorção como não-específica são as interações eletrostáticas, de baixa energia, que se refere a fraca dependência da configuração eletrônica do metal complexado, ou seja os metais pesados que se encontram adsorvidos não-especificamente encontram-se em equilíbrio com a solução do solo, com isso podem ser facilmente deslocados e lixiviados (SPOSITO, 2008).

Íons adsorvidos na camada iônica difusa é quando um íon não forma nem complexos externos com um grupo funcional carregado da superfície, mas, em vez disso, ele somente neutraliza a carga da referida superfície. Nesse mecanismo de adsorção, os íons estão totalmente dissociados dos grupos funcionais da superfície encontrando-se livres para se moverem nas proximidades da solução do solo.

A adsorção específica envolve mecanismos de formação de complexo de esfera interna (*inner-sphere*), na qual existe uma reação íntima (alta afinidade) entre o íon e a

superfície dos colóides, pois envolvem ligações do tipo covalente com os grupos O^{2-} e OH^- da superfície dos colóides e consequente liberação de dois íons H^+ , ocorrendo o compartilhamento de elétrons (YONG, et al., 1992; PHILLIPS, 1999). Diferentemente da adsorção não-específica, a adsorção específica depende da configuração eletrônica do metal complexado, o que determina ao metal complexado uma alta retenção, baixa biodisponibilidade e baixa mobilidade, enquanto que a adsorção não-específica determina ao metal uma baixa retenção, alta disponibilidade e alta mobilidade (TAVARES, 2013).

De acordo Gao et al. (2003), os principais fatores que irão influenciar no processo de dessorção dos metais pesados são: o teor livre do elemento na solução do solo, o pH do solo, a temperatura do solo e o tempo de contato entre o solo e a solução. No entanto, Boscov (2008) salienta para o fato de que a dessorção é ocasionada pela diminuição da concentração do íon na solução ou pelo deslocamento provocado pela competição com um outro íon mais fortemente ligado à superfície dos colóides do solo.

A disponibilidade dos metais nos solos depende também da dessorção desses elementos da superfície coloidal do solo para a solução do solo (CASAGRANDE et al., 2004). McBride (1989), ao realizar um estudo sobre as reações que controlam a solubilidade de metais pesados em solos, nos salienta para o fato do abaixamento do pH favorecer a dessorção de metais, pois os íons H^+ podem deslocar parte dos metais adsorvidos em formas não trocáveis.

Diversos autores (MCBRIDE, 1989; GUILHERME e ANDERSON, 1998; MCLAREN et al., 1998; STRAWN e SPARKS, 2000; TRAN et al., 2002) atribuem a essa lenta ou incompleta liberação de metais, quando adsorvidos especificamente, a ocorrência do fenômeno de histerese, pois devido ao fato de os complexos formados a partir deste tipo de adsorção requererem uma grande energia para ativarem o processo de dessorção. Tem-se que a histerese é o fenômeno em que a curva de adsorção e dessorção não se sobrepõem, ou seja, podemos dizer que a histerese é a diferença entre a curva de adsorção e a curva de dessorção, e ela indica a irreversibilidade da sorção do metal pelo solo, em outras palavras, indica a capacidade de retenção da reação da sorção, mostrando se ela é reversível ou, caso não seja, se ela é total ou parcialmente irreversível (histerese). Segundo Evangelou (1988) o efeito da histerese também é afetado pela duração do período de equilíbrio.

De acordo com Sposito (2008) em condições naturais, minerais e outros compostos insolúveis precipitam e acumulam nos solos e sedimentos, sendo as reações de precipitação-dissolução uma das responsáveis no controle das concentrações das espécies iônicas presentes na solução do solo.

Logo, além das reações de superfície (adsorção não específica, íons adsorvidos na camada iônica difusa, a adsorção específica e a complexação com a matéria orgânica), existem reações que ocorrem na solução solo e que são simplesmente regidas pelo produto de solubilidade (LINDSAY, 1979; CAMARGO et al., 2001). Na solução tem-se a presença de cátions e ânions livres (solúveis), que quando suas concentrações ultrapassam o produto de solubilidade, naturalmente essa solução vai ficar saturada e formará um corpo tridimensional cristalino (precipitado, composto sólido), removendo o soluto (cátion ou ânion) da solução do solo por precipitação (LINDSAY, 1979; TACK, 2010).

Nos solos tem-se os óxidos de ferro, alumínio e manganês, que podem estar na forma amorfa, na qual apresentam constante de solubilidade baixíssima, o que propicia a formação e precipitação rapidamente. Quando estes precipitam, expõe mais facilmente suas hidroxilas funcionais, com isso adsorvem metais em suas estruturas, e com o tempo eles vão adquirindo um grau de cristalização maior e podem causar uma co-precipitação desses metais. Formando um reação de precipitação, onde o metal estava adsorvido ao composto amorfo que, ao ser precipitado, co-precipita o metal adsorvido.

Segundo Evans (1989) diversos metais podem ser precipitados como hidróxidos sob condições de pH neutro a alcalino, dentre eles Fe, Al, Cu, Fe, Zn e Cd.

Então essas reações de precipitação e co-precipitação que ocorrem principalmente nos solos com aqueles metais de baixa solubilidade como ferro, alumínio e manganês, pode também precipitar com carbonatos, fosfatos, drenando e diminuindo a concentração dos metais da solução do solo.

De forma geral para altos valores de pH, mecanismos de precipitação (precipitação de hidróxidos e carbonatos) dominam os processos de reação do solo, já em pH baixos, a precipitação se torna menos importante e a trocas iônicas se tornam mais predominantes, ou seja, normalmente para pH ácido predomínio de reações de adsorção, para valores de pH perto da neutralidade há a retenção dos metais pesados dependerá dos tipos de metais pesados presentes na solução e para condições de pH básicos tem-se predomínio de precipitação, co-precipitação, onde os metais precipitam-se com carbonatos ou outros sais, dependendo dos ligantes presentes (LINDSAY, 1979; MCBRIDE, 1989; SPOSITO, 2008).

As reações de oxidação-redução podem influenciar na forma química dos metais pesados devido a mudanças nos seus estados de oxidação ou alterar o estado de oxidação de um elemento constituinte de um ligante orgânico ou inorgânico que forma ligação química com o metal (CAMARGO et al., 2001; BANKS et al., 2006; HU et al., 2006; SPOSITO, 2008). Onde para Sposito (2008) como os principais elementos químicos, naturalmente, influenciados pelas condições redox do solo são C, N, O, S, Mn e Fe, sendo que ele destaca ainda que em solos contaminados ou com teores naturais elevados de metais pesados podem ser incluídos à essa listagem os metais As, Se, Cr, Hg e Pb, no entanto Camargo et al. (2001) e Aloway (1995) afirma que os metais que podem ser influenciados em sua forma química são As, Pb, Cu, Cr, Hg e Ag.

As reações de oxidação-redução envolvem a transferência de elétrons de uma espécie para a outra, ocorrendo perda e ganho de elétrons, onde respectivamente, a espécie química que perde elétrons no processo de transferência de carga é chamada oxidada e está sofrendo oxidação, enquanto a espécie que recebe os elétrons é denominada reduzida e está sofrendo redução (PIRES et al., 2006).

Os óxidos de Fe e Mn ao sofrerem redução tornam-se mais solúveis, demonstrando a influência das reações de oxirredução em ligantes inorgânico (DOMINGUES, 2009), no entanto Camargo et al. (2001) nos salienta para o risco da dissolução de metais como ferro e manganês de seus óxidos, pois esses óxidos formam compostos eficientes na retenção de outros metais, logo quando são dissociados liberam quantidades significativas de metais para a solução.

Kabata-Pendias e Adriano (1995) corroboram com Camargo et al. (2001) ao falar que alguns metais pesados apesar de não mudarem seu estado de oxidação, sofrem indiretamente com a mudança do estado de oxidação dos óxidos de Fe e Mn, onde em ambiente de redução, esses óxidos se tornam mais solúveis, liberando os metais a eles adsorvidos. Tack et al. (2006) ressaltam que os eventos de umedecimento e secagem tendem a promover mudanças nos estados de hidratação, oxidação e cristalinidade dos óxidos de ferro e manganês do solo, podendo adsorver mais fortemente ou liberar os metais pesados para solução do solo.

Segundo Martins et al. (2011) o solo tem, um papel depurador de metais pesados, imobilizando grande parte desses metais, a depender das propriedades propriedade químicas do solo e natureza dos metais.

2.3. Geoestatística

A geoestatística, formalmente, teve início com o professor Georges Matheron (MATHERON, 1963; 1971), o qual se baseou nos trabalhos pioneiros de Hendrica Johanna

de Wijs (DE WIJS, 1951, 1953) e Daniel Gerhardus Krige (KRIGE, 1951), formulando, a partir destes, a Teoria das Variáveis Regionalizadas, que é o princípio da Geoestatística (YAMAMOTO e LANDIM, 2013).

Nas últimas décadas ocorreu um aumento no da geoestatística como ferramenta para identificação da estrutura espacial de diversos fenômenos nas áreas agrícola e ambiental. A geoestatística tem por objetivo aumentar o conhecimento sobre um conjunto de dados para caracterização espacial de uma variável de interesse por meio do estudo de sua distribuição e variabilidade espacial, com determinação das incertezas associadas.

A geoestatística está fundamentada na Teoria das Variáveis Regionalizadas, desenvolvida por Matheron (1963, 1971), a qual considera as características estruturais e aleatórias de uma variável espacialmente distribuída, de forma a descrevê-la adequadamente.

Segundo Matheron (1963) uma variável regionalizada é conceituada como uma função a qual possui um valor definido em cada ponto do espaço, e possui as seguintes características qualitativas:

- i. São “localizadas”, ou seja, suas variações ocorrem dentro de um espaço/volume mineralizado;
- ii. Mostra uma continuidade moderadamente estável em sua variação espacial, a qual pode ser expressa através dos desvios entre teores de duas amostras vizinhas;
- iii. Apresenta diferentes tipos de anisotropia, de tal forma que há direções preferenciais onde teores não variam significativamente, enquanto outras variam, rapidamente, ao longo de uma seção.

Segundo Burrough (1986) a teoria das variáveis regionalizadas pressupõe que a variação de um atributo pode ser expressa como uma realização de uma função aleatória, composta por três componentes:

- i. Um componente estrutural;
- ii. Um componente aleatório,
- iii. Um ruído aleatório.

O estudo do componente estrutural de uma variável está vinculado ao comportamento espacial, ou seja, sua variabilidade no meio. Esse comportamento significa que duas amostras vizinhas estão correlacionadas, ou seja, são similares e apresentam continuidade entre si. Esse estudo é feito por meio de uma função chamada semivariograma, a qual representa quantitativamente a continuidade espacial de uma variável regionalizada, comparando os valores tomados simultaneamente em dois pontos (YAMAMOTO, 1991).

O semivariograma fornece um significado preciso do conceito de zona de influência de uma amostra, sendo uma função dada por uma curva que representa o grau de continuidade de uma variável (Figura 7).

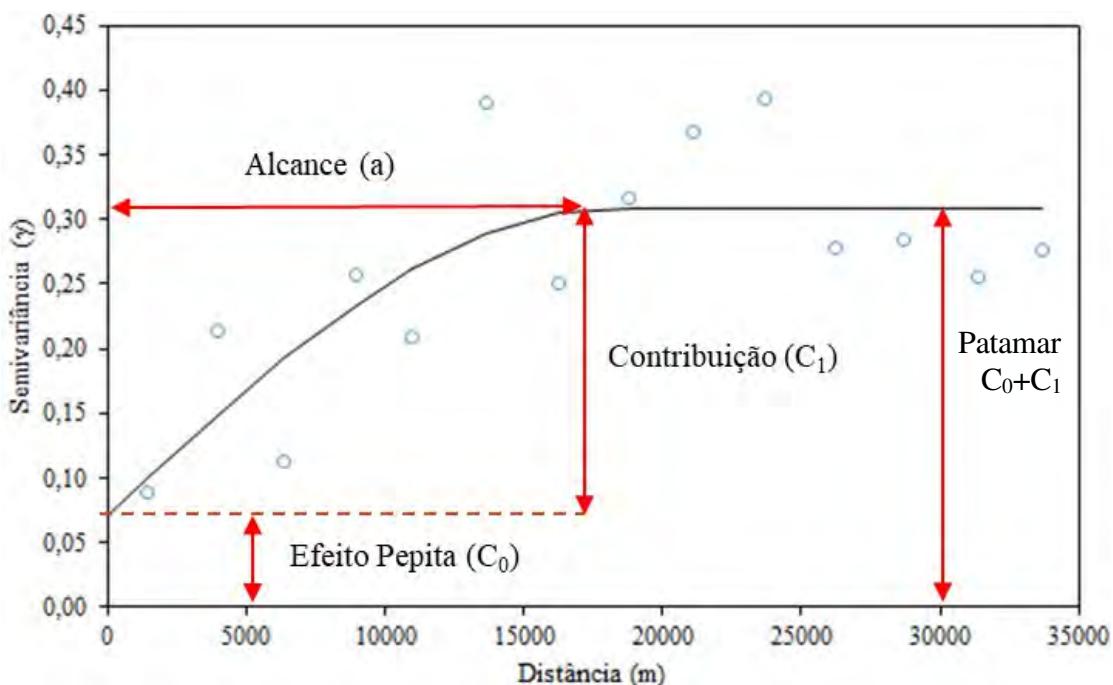


Figura 7. Esquema de um semivariograma mostrando as suas propriedades.

O Alcance (a) é o valor da distância máxima em que os pares em uma mesma direção apresentam correlação/dependência espacial, ou seja a distância dentro da qual as amostras apresentam-se correlacionadas espacialmente. Segundo Matheron (1971), o alcance é a quantificação do conceito de zona de influência de uma amostra, ou seja, valores superiores ao alcance da zona de influência não estão correlacionados.

O Patamar (C_0+C_1) do semivariograma é o valor que corresponde à variância da variável regionalizada (YAMAMOTO e LANDIM, 2013), ou seja o patamar é o valor onde a correlação entre amostras é nula, onde a correlação entre os pares de pontos é positiva abaixo do patamar, e negativa acima do valor do Patamar (ROSSI e DEUTSCH, 2014). Deste ponto em diante, considera-se que não existe mais dependência espacial entre as amostras, porque a variância da diferença entre pares de amostras torna-se invariante com a distância.

O Efeito Pepita (C_0) é o valor do semivariograma na origem (distância = 0). Segundo Yamamoto e Landim (2013) teoricamente o valor na origem deveria ser nulo, já que amostras tomadas no mesmo ponto deveriam possuir os mesmos valores da variável regionalizada, mas geralmente tal fato não ocorre. Então atribuímos ao valores de efeito pepita a aleatoriedade relacionadas à variabilidade real do fenômeno em estudo.

Contribuição (C_1) é a diferença entre o patamar (C) e o Efeito Pepita (C_0) e mostra a real contribuição do modelo.

Segundo Yamamoto e Landim (2013) o melhor estimador (método de interpolação) para uma variável regionalizada deve levar em consideração as respectivas posições relativas e, portanto, a característica estrutural do fenômeno. Segundo Camargo (1988) a krigagem quando comparado a outros métodos de interpolação, ela se diferencia pela estimativa de uma matriz de covariância espacial que determina os pesos atribuídos às diferentes amostras, o tratamento da redundância dos dados, a vizinhança a ser considerada no procedimento inferencial e o erro associado ao valor estimado.

Qualquer variável dependente do espaço que apresente, além do caráter aleatório, um caráter estrutural, pode ser tratada como variável regionalizada e se submetida a análise segundo os pressupostos geoestatísticos. Na presente pesquisa, os teores naturais dos metais pesados e fertilidade serão tratados como variáveis regionalizadas. As estimativas dos teores

de metais pesados e de fertilidade do solo são baseadas em amostras (pontos coletados em áreas de nenhuma atividade antropogênica) e, por isso, estão sujeitos a incertezas. É importante diferenciar erros de incertezas, pois os primeiros dependem do conhecimento dos valores verdadeiros da variável estimada.

2.3.1. Random Forest

O modelo de floresta aleatória ou *Random Forest* (RF) é um algoritmo de aprendizado baseados em conjunto. As florestas aleatórias são uma extensão de árvores de classificação únicas nas quais várias árvores de decisão são construídas com subconjuntos aleatórios dos dados. RF é uma técnica não paramétrica, que combina diversos preditores de árvores (floresta), de modo que cada árvore depende dos valores de um vetor aleatório amostrado, independentemente, e com a mesma distribuição para todas as árvores na floresta (BREIMAN, 2001).

Nos modelos de RF, os subconjuntos aleatórios são selecionados em um procedimento chamado *bagging*, no qual cada ponto de dados tem uma probabilidade igual de ser selecionado para cada novo subconjunto aleatório. Cerca de dois terços do conjunto total de dados são incluídos em cada subconjunto aleatório. O outro terço dos dados não é usado para construir as árvores e essa parte é chamada de dados *out-of-bag* (OOB). Esta parte é usada posteriormente para avaliar o modelo.

Os dados OOB podem ser usados para o cálculo de importância de variáveis e proximidade de observações, assim como fornecer uma imparcial do erro de generalização à medida que as árvores são adicionadas à floresta. Após a construção de cada árvore, todos os dados são executados na árvore e as proximidades são calculadas para cada par de casos.

Primeiramente, a medida de importância é de grande utilidade na presença de muitas variáveis preditoras. A medida captura a sensibilidade do modelo para cada preditor, quanto mais sensível, mais importante será a variável para o desempenho do modelo.

As subdivisões dentro de cada árvore são determinadas com base em um subconjunto de covariáveis, escolhido aleatoriamente a partir do total existente (CARVALHO JUNIOR et al., 2016).

As principais vantagens do RF, de acordo com a literatura (BREIMAN, 2001; HUA et al., 2004; CUTLER et al., 2007; HASTIE et al., 2009; FRANKLIN, 2010; HEUNG et al., 2014), são:

- i. Um dos algoritmos de aprendizado mais preciso disponível;
- ii. Fornece uma predição mais forte, pois é menos suscetível a sobreposição do dados e fornece uma melhor medida de erro, o que o torna bastante robusto, insensível a ruídos nos valores das variáveis e ao *overfitting*;
- iii. Ele pode lidar com muitas variáveis preditoras;
- iv. Capacidade de fornecer medidas de importância das covariáveis na predição;
- v. Mantém a precisão, mesmo quando falta uma grande proporção dos dados.

2.3.2. Boosted Regression Tree

O modelo de árvore de regressão reforçada ou *Boosted Regression Trees* (BRT) é uma técnica relativamente nova e que visa melhorar o desempenho de um único modelo, ajustando muitos modelos e combinando-os para previsão (ELITH e LEATHWICK, 2017).

Os modelos BRT são uma combinação de duas técnicas: algoritmos de árvore de decisão (*decision trees*) e métodos de reforço (*boosting*), sendo que o *decision trees* são os modelos que relacionam uma resposta a seus preditores por divisões binárias e o *boosting* um

método adaptativo para combinar muitos modelos simples para melhorar o desempenho preditivo (RIDGEWAY, 2007; ELITH et al., 2008; ELITH e LEATHWICK, 2017). Com isso, o BRT pode ser entendido como um modelo de regressão aditiva no qual os termos individuais são árvores simples, ajustadas de maneira progressiva e em etapas (ELITH et al., 2008).

Como os modelos *Random Forest*, os modelos BRT se ajustam repetidamente a muitas árvores de decisão para melhorar a precisão do modelo. Sendo uma das diferenças entre esses dois métodos é a maneira pela qual os dados para construir as árvores são selecionados. Enquanto os modelos de RF usam o método *bagging*, o que significa que cada ocorrência tem uma probabilidade igual de ser selecionada em amostras subsequentes, os modelos BRT usam o método *boosting*, no qual os dados de entrada são pesados nas árvores subsequentes.

Os pesos são aplicados de maneira que os dados que foram mal modelados pelas árvores anteriores tenham uma maior probabilidade de serem selecionados na nova árvore. Isso significa que, após a primeira árvore ser ajustada, o modelo levará em consideração o erro na previsão dessa árvore para caber na próxima árvore, e assim por diante. Ao considerar o ajuste das árvores anteriores que são construídas, o modelo tenta continuamente melhorar sua precisão. Essa abordagem sequencial é exclusiva do método *boosting*. O BRT pode ser entendido como um modelo de regressão aditiva no qual os termos individuais são árvores simples, ajustadas de maneira progressiva e em etapas (ELITH et al., 2008).

As árvores de regressão reforçada são um algoritmo poderoso e funcionam muito bem com grandes conjuntos de dados ou quando você tem um grande número de variáveis ambientais em comparação com o número de observações e são muito robustas para valores e valores extremos ausentes (DE'ATH, 2007).

As principais vantagens do BRT, de acordo com a literatura (DE'ATH, 2007; RIDGEWAY, 2007; ELITH et al., 2008; FRANKLIN, 2010; ELITH e LEATHWICK, 2017), são:

- i. Pode ser usado com vários tipos de resposta (binomial, gaussiano, poisson);
- ii. Estocástico, que melhora o desempenho preditivo;
- iii. O melhor ajuste é detectado automaticamente pelo algoritmo;
- iv. O modelo representa o efeito de cada preditor após contabilizar os efeitos de outros preditores;
- v. Robusto a valores e valores extremos ausentes.

2.3.3. Artificial Neural Networks

Segundo Zhang et al. (1998) os modelos de redes neurais artificiais ou *Artificial Neural Networks* (ANN) são uma ferramenta poderosa e muito utilizada em problemas de previsão devido à sua elevada capacidade para identificar relações complexas nos dados. ANN é um método de aprendizado de máquina (inteligência artificial) representado por um algoritmo (modelo matemático) que apresenta capacidade de aprendizagem semelhante ao cérebro humano em termos de seu funcionamento e estão se mostrando bem-sucedidas para uma ampla gama de aplicações, incluindo processamento e interpretação de dados (ATKINSON e TATNAL, 1997; BERGMEIR e BENÍTEZ, 2012; CHAGAS et al., 2017).

A topologia da ANN, como tem uma inspiração biológica, se apresentando semelhante ao funcionamento de neurônios, e ao modo como os neurônios se interligam. No caso de aprendizagem supervisionada, a rede é constituída tipicamente por uma camada de neurônios de entrada - *input layer*, uma ou mais camadas ocultas de neurônios - *hidden layer* e uma camada de saída - *output layer* (GAMA et al., 2012).

Normalmente, um dos maiores problemas das ANN é a definição da arquitetura da rede (Figura 8), ou seja, quantos neurônios serão utilizados na camada de entrada, quantas camadas ocultas terão na arquitetura, quantos neurônios terão nas camadas ocultas e quantos neurônios na camada de saída. Segundo Nakama (2011) na grande maioria das vezes, a utilização de apenas uma camada oculta produz resultados satisfatórios. No entanto Cybenko (1988) indica que no máximo se utilizam duas camadas ocultas para resolução de problemas ambientais, nunca sendo necessário utilizar mais de duas camadas ocultas.

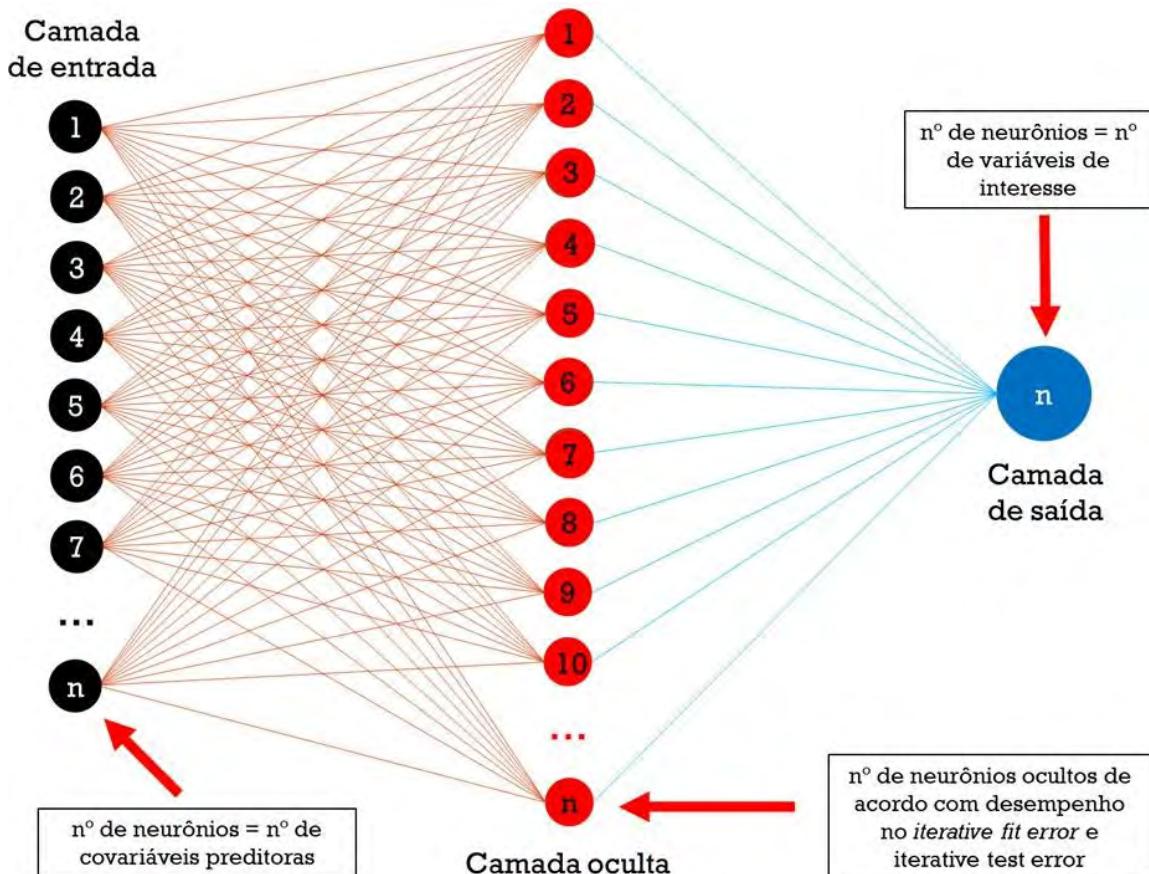


Figura 8. Arquitetura de ANN do tipo Feedforward.

A definição do número de neurônios da camada oculta é um ponto fundamental na aplicação do modelo ANN, uma vez que a definição de um valor superior ao necessário pode resultar em uma adaptação extrema aos dados de treino e consequente ocorre o overfitting, que é a perda da capacidade de generalização da rede.

As informações de cada nó na camada de entrada são alimentadas na camada oculta. As conexões entre os nós na camada de entrada e os nós na camada oculta podem receber um peso específico com base em sua importância. Esses pesos geralmente são atribuídos aleatoriamente no início do modelo, mas o modelo pode aprender e otimizar os pesos nas execuções subsequentes no processo de retropropagação. Quanto maior o peso de uma conexão, maior a influência desse nó de entrada específico.

Os nós na camada oculta são, portanto, compostos de diferentes combinações das covariáveis ambientais, e eles recebem as informações da camada de entrada de uma maneira em que a entrada é multiplicada pelo peso da conexão e somada. Este cálculo é feito para cada nó na camada oculta. As somas ponderadas em cada um dos nós da camada oculta são

passadas para a chamada “*activation function*”, que transforma o sinal de entrada ponderado em um sinal de saída comprehensível.

O resultado da *activation function* é então repassado para a camada de saída. Semelhante às conexões entre as camadas de entrada e ocultas, as conexões entre as camadas ocultas e a camada de saída são ponderadas e, portanto, a saída é o resultado da soma ponderada dos nós ocultos.

A diferença entre o resultado previsto do modelo e o resultado desejado é o erro do modelo, e isso é usado para melhorar o modelo no processo de *back-propagation*. Nesse processo, o peso de cada conexão é recalculado multiplicando os pesos antigos pela diferença entre a saída do modelo e a saída desejada.

Com base nessas novas conexões ponderadas, os nós na camada oculta podem calcular seu próprio erro e usá-lo para ajustar os pesos das conexões à camada de entrada. Após todos os pesos terem sido ajustados, o modelo recalcula a saída no modo de avanço de alimentação, então, iniciando novamente da camada de entrada, passando pela camada oculta até a saída. Esse processo é repetido várias vezes até que o modelo atinja uma precisão predefinida ou um número máximo definido de execuções.

As principais vantagens das ANN, de acordo com a literatura (ATKINSON e TATNAL, 1997; DREW e MONSO, 2000; OLDEN e JACKSON, 2002; OLDEN et al., 2008; BERGMEIR e BENÍTEZ, 2012; CHAGAS et. al, 2017), são:

- i. Capacidade de o manuseio eficiente de grandes quantidades de dados;
- ii. Capacidade de analisar conjuntos complexos de dados não-lineares;
- iii. Capacidade de auto-aprendizado, ou seja, não necessitam de conhecimentos de especialistas para tomar decisões;
- iv. Capacidade de generalização, mesmo com dados incompletos ou imprecisos as redes podem preencher as lacunas sem sofrer degradação;
- v. Imunidade a ruídos, os dados reais sempre contêm ruído (variações aleatórias adicionadas aos valores originais);
- vi. E uma vez construída uma ANN eficiente, ela pode ser utilizada em outras aplicações similares, sem necessidade de ter sua arquitetura alterada a cada atualização, basta que seja retreinada com base nos novos dados.

3. CAPÍTULO I

DISTRIBUIÇÃO NATURAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA REGIÃO SERRANA DO RIO DE JANEIRO

3.1. RESUMO

A crescente preocupação com a preservação da qualidade do solo e a necessidade do monitoramento de áreas contaminadas por metais pesados, demonstram a importância de estudos relacionados a distribuição de teores naturais desses elementos tóxicos. Atualmente, tem-se disponível uma demanda crescente de informações espaciais de alta resolução do solo para planejamento e modelagem ambiental. Nesse sentido, são necessários métodos rápidos de previsão e precisos para fornecer informações digitais de alta qualidade. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi analisar a distribuição espacial dos teores naturais de metais pesados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm, em solos representativos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro utilizando a ferramenta da geoestatística. Sessenta e duas amostras foram coletadas em áreas sem ou com baixa atividade antrópica, e digeridas pelo método USEPA 3051A e analisadas por ICP-OESe ICP massa. A análise do semivariograma relativo às concentrações dos metais pesados mostrou dependência espacial para um alcance de 35,0 km. A isotropia foi demonstrada para este estudo de caso. Os modelos teóricos: esférico; exponencial, e gaussiano foram aqueles que apresentaram os melhores ajustes aos pontos dos semivariogramas experimentais. Ao se analisar as médias dos metais nas duas profundidades, obteve-se diferença não significativa pelo teste t de Student. A litologia da área de estudo é composta, predominantemente, por rochas gnáissicas, granitóides e rochas charnockíticas na região (88,6 % da área de estudo), que apresentam uma mineralogia diversa, precursora de óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, e fontes de Ca, Mg e K. Os coeficientes da correlação de Pearson obtidos entre os teores naturais de metais pesados e os atributos do solo, demonstram uma correlação estreita e significativa de Ca com: Mn; Zn; Al; Co; Cu; Ni, e Pb. De Mg com: Mn; Zn; Cr; Al; Co; Cu; Ni, e Pb. Para K, com: Mn; Zn; Co, e Ni, demonstrando a influência direta do material de origem sobre os teores dos metais nos solos da região em estudo. As interpretações dos mapas de distribuição dos teores naturais de metais indicam a influência da litologia, composição mineralógica da fração argila e do relevo nos solos da área de estudo, que juntos associados ao transporte de partículas mais finas do solo e a solubilização do Mn, estão expondo horizontes mais subsuperficiais com teores mais elevados de Pb e Cu associados aos óxidos de Fe e Al, de menor solubilidade, nas partes mais altas, bem como, na acumulação dos metais Zn, Ni e Co nas partes mais baixas do relevo associados aos óxidos de Mn de maior solubilidade.

Palavras chave: Geoestatística. Krigagem ordinária. Mapeamento digital de solo e contaminação do solo.

3.2. ABSTRACT

The growing concern with the preservation of soil quality and the need to monitor areas contaminated by heavy metals, demonstrate the importance of studies related to the distribution of natural levels of these toxic elements. Currently, there is a growing demand for high-resolution spatial information on soil for environmental planning and modeling. In this sense, fast and accurate forecasting methods are needed to provide high-quality digital information. In this context, the objective of the present work was to analyze the spatial distribution of the natural content of heavy metals (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn), at depths of 0-20 and 20- 40 cm, in representative soils of the Mountain Region of the State of Rio de Janeiro using the geostatistics tool. Sixty-two samples were collected in areas with or without low anthropic activity, at depths of 0-20 and 20-40 cm and digested by the USEPA 3051A method and analyzed by ICP-OESe ICP mass. The analysis of the semivariogram related to the concentrations of heavy metals showed spatial dependence for a range of 35.0 km. Isotropy has been demonstrated for this case study. Theoretical models: spherical; exponential, and Gaussian were those that presented the best adjustments to the points of the experimental semivariograms. When analyzing the averages of metals at both depths, a non-significant difference was obtained by Student's t test. The lithology of the study area is composed predominantly of gneissic, granitoid and charnockitic rocks in the region (88.6% of the study area), which present a diverse mineralogy, precursor to oxides, oxyhydroxides and hydroxides of Fe, Al and Mn, and sources of Ca, Mg and K. Pearson's correlation coefficients obtained between natural heavy metal content and soil attributes demonstrate a close and significant correlation between Ca and: Mn; Zn; Al; Co; Cu; Ni, and Pb. Of Mg with: Mn; Zn; Cr; Al; Co; Cu; Ni, and Pb. For K, with: Mn; Zn; Co, and Ni, demonstrating the direct influence of the source material on the levels of metals in the soils of the region under study. The interpretations of the distribution maps of the natural metals contents indicate the influence of lithology, mineralogical composition of the clay fraction and the relief in the soils of the study area, which together associated with the transport of finer particles of the soil and the solubilization of Mn, are exposing more subsurface horizons with higher levels of Pb and Cu associated with Fe and Al oxides, of less solubility, in the higher parts, as well as in the accumulation of metals Zn, Ni and Co in the lower parts of the relief associated with oxides of Mn of greater solubility.

Key words: Geostatistics. Ordinary kriging. Digital soil mapping and soil contamination.

3.3. INTRODUÇÃO

Para o estudo da distribuição de metais pesados em solos, assim como, para o monitoramento de áreas contaminadas por esses elementos tóxicos, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais desses metais, ou seja, dos teores destes em solos sem ou com baixa influência antropogênica. Esses teores naturais são influenciados, diretamente, pela composição da litologia, pelo tipo de solo e do relevo, características essas específicas para cada tipo de ambiente, o que torna esse tipo de estudo muito local, tornando inadequada a extração destes valores para regiões diferentes do local onde foram obtidos os dados.

A origem dos metais pesados no solo pode ser litogênica ou antropogênica (KABATA-PENDIAS, 2010). Nesse estudo, tratou-se, especificamente, dos metais litogênicos (origem primária), que estão mais estreitamente relacionados com o material de origem, uma vez que a maioria das rochas contém esses elementos em sua composição (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2010; BIONDI et al., 2011; PELOZATO et al., 2011; SHENG et al.; 2012; PRESTON et al., 2014; ALFARO et al., 2015; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016). Onde, através do intemperismo, ocorre a alteração e a desintegração dos minerais primários das rochas, que resultam na formação de minerais secundários e na liberação de íons para a solução do solo (BURAK et al., 2010).

O tipo de solo e as diversas propriedades que este solo apresenta, irá afetar a forma química na qual o metal se encontra, e por sua vez, a disponibilidade e mobilidade desses elementos no solo. Dentre as principais propriedades (fatores) que se pode mencionar, tem-se: a mineralogia (originada do material de origem), a textura, teores de argila, o pH, a capacidade de troca catiônica, o conteúdo de matéria orgânica, os teores na fração argila de óxidos, oxiídróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e a interação com outros elementos na solução do solo (FERREIRA et al., 2018). Dentre todos, o pH é de alta relevância.

No solo, os metais pesados podem se apresentar em diversas formas químicas: na solução do solo eles podem ser encontrados como íons livres ou formando complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos. Na fase sólida, os metais podem estar na forma trocável, adsorvidos, covalentemente, à sítios específicos, complexados por colóides orgânicos, precipitados na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos e hidróxidos, ou ainda, ocluídos ou co-precipitados junto a componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al e como íons na estrutura cristalina de minerais (LAKE, 1984; COSTA, 2005; IWEGBUE et al., 2007; SINGH E KLAMDHAD, 2013).

A Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro é um importante polo agrícola, considerada a principal região produtora de hortaliças do Estado (PERES E MOREIRA, 2007) e a segunda maior do Brasil (LIMA et al., 2018). Atualmente, é uma das áreas de maior concentração de agricultores familiares do Estado, onde o foco da produção são olerícolas, das mais diversas possíveis, cujo objetivo é o fornecimento de alimentos para uma população estimada de 12 milhões de habitantes da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

A utilização da geoestatística como ferramenta para identificação da estrutura espacial de diversos fenômenos vem crescendo, nas últimas décadas, em aplicações agrícolas. Ela está fundamentada na Teoria das Variáveis Regionalizadas, desenvolvida por Matheron (1963, 1971), a qual considera as características estruturais e aleatórias de uma variável espacialmente distribuída, de forma a descrevê-la adequadamente. A teoria pressupõe que a variação de uma variável pode ser expressa como uma realização de uma função aleatória, composta por três componentes (BURROUGH, 1987; WACKERNAGEL, 2013; YAMAMOTO E LANDIM, 2013): I) uma componente estrutural; II) uma componente aleatória, e III) um ruído aleatório.

O uso de procedimentos geoestatísticos mostrou-se uma ferramenta útil para análise de conjuntos de dados complexos, pois propicia o conhecimento mais amplo sobre um conjunto

de dados para caracterização espacial de uma variável de interesse por meio do estudo de sua distribuição e variabilidade espacial, com a determinação das incertezas associadas.

O objetivo do presente trabalho foi analisar a distribuição espacial dos teores naturais de metais pesados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro através da geoestatística e identificar quais fatores estão influenciando nessa distribuição.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1. Amostragem de solo e procedimentos analíticos

A análise foi baseada em 62 pontos amostrais selecionados para representar os solos da área da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro (Figura 9). Esses pontos foram selecionados a partir de uma análise conjunta da sobreposição dos seguintes planos de informação: solos (CARVALHO FILHO et. al., 2000), geologia (SILVA E SILVA, 2000), uso e cobertura do solo e rodovias do Estado do Rio de Janeiro (CIDE, 2003), todos na escala 1: 500.000. O mapa rodoviário do Estado do Rio de Janeiro foi utilizado para orientar o deslocamento para as áreas de coleta e também para que as amostras de solo fossem coletadas a cerca de no mínimo 200 m da estrada, de forma a evitar a interferência de particulados emitidos pelos veículos. A sobreposição dos mapas foi realizada utilizando-se o programa ArcGIS Desktop v. 10.4.1 e para a obtenção dos pontos de amostragem utilizou-se o método do hipercubo em latim condicionado (cLHS, sigla em inglês) (MCKAY et al. 2000; MINASNY E MCBRATNEY 2006; ROUDIER et al., 2012).

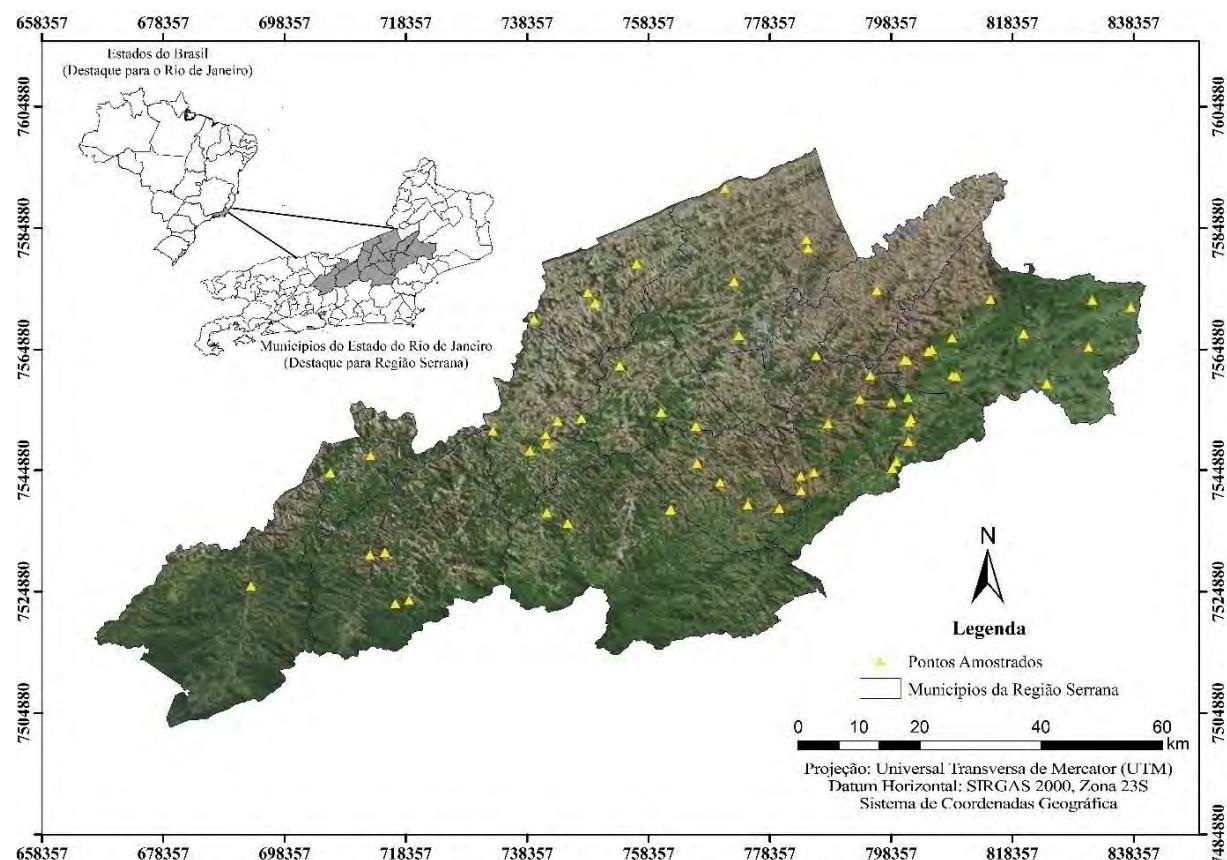


Figura 9. Distribuição dos pontos amostrais na área de estudo.

As amostras de solo foram coletadas em duas profundidades, 0-20 e 20-40 cm, com auxílio de uma pá reta, para representar as camadas superficial e subsuperficial do solo, respectivamente, em locais com mínima ou nenhuma atividade antrópica, conforme recomendado por CONAMA (2009). Todas as amostras foram georreferenciadas.

Posteriormente, as amostras foram secas ao ar sobre folhas de papel branco e cobertos com tela de filó para evitar possíveis contaminações através da deposição de partículas. Em seguida, maceradas em almofariz de ágata e peneirados em peneiras de aço inox de malha de 0,150 mm. Em seguida, as amostras coletadas foram submetidas à determinação da fertilidade

do solo e análise granulométrica, ambas as análises foram feitas conforme o Manual de Análise de Solo da Embrapa (DONAGEMMA et al. 2011).

As amostras de terra (0,5g) foram submetidas à digestão por via úmida em sistema fechado, em digestor MARS Xpress®, para a determinação dos teores pseudo-totais dos metais pesados em estudo, por 8 minutos e 40 segundos até atingir a temperatura final de reação de 175°C, conforme recomendado pelo método SW-846 3051A (USEPA, 2007), utilizando a proporção de 3:1 de ácido nítrico (HNO₃ - VETEC 65%) e ácido clorídrico (HCl - ISOFAR 36,5-38%), respectivamente. Após atingir a temperatura de 175°C, os tubos ainda foram mantidos a essa temperatura por mais 4 minutos e 30 segundos, conforme recomendação do método. Após o resfriamento, os extratos foram avolumados a 25 mL com água milliQ, filtrados em papel filtro (filtração lenta) e armazenados em tubos tipo Falcon de polietileno.

As concentrações de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nos extratos foram determinadas por espectrometria de emissão de plasma induzida (ICP-OES) e quando as concentrações obtidas estavam abaixo do limite de detecção desse método, utilizou-se a espectrometria de massa. Os limites de detecção e de quantificação são apresentados na Tabela 1. O controle de qualidade das análises foi realizada com base em material certificado (SRM 2709a San Joaquin soil - Baseline trace element concentrations) pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2010), obtendo-se resultados satisfatórios, com valores acima de 65% (Tabela 2), e comparados os valores lixiviados às taxas de recuperação das amostras certificadas, já que não foi utilizado HF para a abertura, conforme método utilizado pela NIST para determinação dos teores totais.

Tabela 1. Limite de detecção e de quantificação dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Metais	Limite de Detecção	Limite de quantificação 1	Limite de quantificação 2
		mg kg ⁻¹	
Al	0,77041	1,24416	2,31122
Cd	0,00957	0,01839	0,02871
Co	0,01171	0,02504	0,03513
Cr	0,0749	0,19365	0,22471
Cu	0,07844	0,15926	0,2353
Fe	0,43502	0,71677	1,30506
Mn	0,04047	0,03818	0,12142
Ni	0,02372	0,0445	0,07116
Pb	0,11933	0,23492	0,35797
Zn	0,20851	0,28211	0,62553

Tabela 2. Taxa de recuperação dos metais no solo de referência NIST SRM 2709a - San Joaquim Soil, obtido pelo método EPA 3051A.

Metais	Valor Certificado	Valor Determinado	Valor Lixiviado	Recuperação Lixiviado
	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(NIST)	%
Al	75.000 ± 600	26.070	26.000	100%
Cd	0,371±0,0002	0,31	0,4	78%

Continua...

Continuação da **Tabela 2**.

Metais	Valor	Valor	Valor Lixiviado (NIST)	Recuperação
	Certificado (mg kg ⁻¹)	Determinado (mg kg ⁻¹)		Lixiviado %
Co	12,8±0,2	11,3	12	94%
Cr	130±9	71	79	90%
Cu	33,9±0,5	27,9	32	87%
Fe	35.000 ± 1100	19.410	30.000	65%
Mn	529±18	333	470	71%
Ni	85±2	74,1	78	95%
Pb	18,9±0,5	11,3	13	87%
Zn	103±4	65,9	100	66%

⁽¹⁾ Taxa de recuperação do valor determinado = (valor determinado/Valor Lixiviado (NIST)) x 100.

3.4.2. Estatística descritiva e procedimentos geoestatísticos

Os dados, inicialmente, foram submetidos à análise estatística descritiva, por meio do software R (R CORE TEAM, 2017), onde foram obtidos os resultados de: média, variância, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimo e máximo, assimetria e curtose. Tais análises fornecem informações sobre a homogeneidade e normalidade do conjunto de dados. Para confirmação da normalidade dos dados, os mesmos foram submetidos a testes de normalidade (Kolmogorov-Smirnov) e quando os dados não atenderam os pressupostos de normalidade, foram submetidos à transformação log. Foram realizadas também no programa estatístico “R”, a correlação de Pearson, e o teste de comparação de médias pelo teste de t “Student”, considerando um nível de significância de 5%.

Todos os procedimentos geoestatísticos que serão descritos a seguir foram realizados em dois *softwares*: GeoEst (VENDRUSCULO, 2004) e no R. O *software* GeoEst é destinado à análise geoestatística, e é composto por diversas sub-rotinas em Fortran. Para que se possa trabalhar com o GeoEst é necessário ter à disposição arquivos executáveis (*.exe) e os correspondentes arquivos de parâmetros (*.par). No arquivo executável, estão os comandos responsáveis pelos cálculos e algoritmos a que se destina o programa. No arquivo de parâmetros, estão o nome do arquivo de dados e os parâmetros que o arquivo executável solicita. Utilizou-se o *software* R, através do editor de código R, denominado RStudio, por meio dos pacotes sp (PEBESMA E BIVAND, 2005; BIVAND et al., 2013) e gstat (PEBESMA, 2004), que apresenta funções para análise de dados espaciais, dentre eles o utilizado o método geoestatístico (Krigagem Ordinária).

Em seguida, calcularam-se os semivariogramas médios (“omni-direccional”), que é o resultado de cálculos, em todas as direções desconsiderando as direções do vetor h. Este deve ser o primeiro cálculo geoestatístico a ser realizado para determinar a estrutura do semivariograma. Após, os semivariogramas direcionais (anisotrópico) foram examinados, normalmente, nas direções 0°, 45°, 90° e 135°. No presente trabalho, nenhuma estrutura foi encontrada ao se analisar os semivariogramas direcionais, por esse motivo assumimos a isotropia dos dados.

Segundo Vieira et. al. (2002) a distância máxima sobre a qual as semivariâncias serão calculadas e o número de passos (parâmetro usado para agrupar classes de distância) são os parâmetros mais importantes no cálculo do semivariograma. Desta forma, foram feitos diversos ensaios a fim de definir a distância máxima e o passo para o cálculo do semivariograma. Foram testadas as distâncias compreendidas no intervalo de 30 km e 100 km (com espaçamento de 5 km entre elas) e passos de: 5%; 7,5%, e 10% da distância máxima

(por exemplo, 5 km, 7,5 km e 10 km, quando a distância máxima foi de 100 km). Após efetuados todos os 45 ensaios (15 distâncias com 3 passos cada), a distância máxima adotada foi de 35 km e o passo para o cálculo do semivariograma foi de 2,65 km, demonstrando dependência espacial para um alcance de 35 km.

Foram construídos semivariogramas, partindo das pressuposições de estacionaridade da hipótese intrínseca e do cálculo da semivariância $\gamma(h)$ estimada na equação 1:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^N [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

Em que $N(h)$ é o número de pares dos valores medidos $Z(x_i)$, $Z(x_i + h)$, separados por um vetor h . É esperado, segundo Vieira (2000), que medições localizadas próximas sejam mais parecidas entre si do que aquelas separadas por grandes distâncias, isto é, que aumente $\gamma(h)$ com a distância h até um valor máximo, no qual se estabiliza em um patamar correspondente à distância limite de dependência espacial, que é o alcance. Medições localizadas a distâncias maiores que os alcances terão distribuição aleatória, razão por que serão independentes entre si.

Avaliou-se a existência de dependência espacial através da presença de uma parte crescente com valores pequenos de distância. Verificou-se também a presença de tendência pelo crescimento acima do patamar. Até 15-20% acima é aceitável segundo Vieira et. al, (2002), onde não foi encontrada nenhuma tendência para os dados estudados.

Os semivariogramas experimentais que apresentaram dependência espacial foram ajustados com o modelo matemático esférico (equação 2), exponencial (equação 3) ou gaussiano (Equação 4). Modelos matemáticos, geralmente, são ajustados aos semivariogramas, os quais permitem visualizar a natureza da variação espacial das variáveis estudadas, além dos parâmetros ajustados serem necessários para krigagem.

I) Modelo esférico:

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[0,5 \left(\frac{h}{a} \right) - 0,5 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right], \quad 0 < h < a \quad (2)$$

II) Modelo exponencial:

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - \exp \left(-3 \frac{h}{a} \right) \right], \quad 0 < h < d \quad (3)$$

III) Modelo gaussiano:

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - \exp \left(-3 \left(\frac{h}{a} \right)^2 \right) \right], \quad 0 < h < d \quad (4)$$

Nos modelos acima: C_0 é o efeito pepita; $C_0 + C_1$ é o patamar, e “ a ” é o alcance do semivariograma. Nos modelos exponencial e gaussiano d é a máxima distância na qual o semivariograma é definido.

Utilizou-se o software R como ambiente para modelagem dos semivariogramas, o que permitiu o ajuste manual dos parâmetros de efeito pepita, variância estrutural (c_1), patamar e alcance aos principais modelos teóricos. Os procedimentos para construção e ajuste do modelo do semivariograma obedeceram às orientações de Vieira et al. (2002).

O grau de ajustamento e a seleção dos modelos foram obtido com base no melhor coeficiente de determinação (r^2) e menor soma de quadrados do resíduo (SQR). Os modelos dos semivariogramas ajustados foram validados pela técnica de validação cruzada.

Foi calculada o grau de dependência espacial (GD), que é a razão do efeito pepita (C_0) em relação ao patamar ($C_0 + C_1$) em percentagem (equação 5). De acordo com Cambardella et al. (1994), apresenta as seguintes proporções: (I) dependência forte quando a razão é menor ou igual 25 %; (II) dependência moderada quando a razão é superior a 25 % e menor ou igual a 75 %; e (III) dependência fraca quando a razão é maior que 75%.

$$GD = \left(\frac{C_0}{C_0 + C_1} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Calculou-se os valores dos metais para toda área de estudo, através da equação 6, para todas as coordenadas especificadas no arquivo grid. A krigagem ordinária é feita através dos dados originais e não nos dados normalizados, utilizando os parâmetros do semivariograma modelado (efeito pepita - C_0 , contribuição - C_1 , alcance ou patamar - a e o modelo matemático ajustado).

$$Z_{KO}^*(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i) \text{, sendo } \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \quad (6)$$

A visualização dos mapas finais da distribuição dos teores naturais para a profundidade 0-20 cm foram feitos no programa ArcGIS Desktop v.10.4.1, optando-se por delimitar para todos as concentrações de metais em 6 intervalos, objetivando uma melhor visualização. Todos os mapas estão na projeção Universal Transversa de Mercator (UTM) e datum horizontal SIRGAS 2000, Zona 23S.

3.4.3. Avaliação dos softwares geoestatísticos

Com a finalidade de se verificar o melhor software para efetuar a interpolação dos mapas de distribuição dos metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) nos solos da região de estudo, foram utilizados dois *softwares* geoestatísticos e comparados através da técnica de validação cruzada como critério. Posteriormente, foram calculados o erro médio quadrático (RMSE – “Root Mean Square Error”), o desvio das médias (MBE – “Mean Bias Error”) o coeficiente de determinação (r^2) e o coeficiente de correlação de Pearson (r). Logo, a avaliação dos resultados foi baseada em índices estatísticos, como: MBE; RMSE; r^2 , e r , todos esses dados foram calculados e obtidos após da validação (GUO et al., 2013; QIU et al., 2010).

O resultado da validação foi analisado através do coeficiente de determinação (r^2), i.e, quanto mais próximo de 1, melhor foi o desempenho do modelo. O MBE estima o quanto os dados se distanciam da média, logo seus valores devem tender a zero, sendo que os que estão acima de zero estão superestimando a predição e os abaixo estão subestimando a predição. O RMSE é a medida da magnitude média dos erros estimados, apresenta valor sempre positivo e quanto mais próximo de zero, maior a qualidade dos valores medidos ou estimados. Entretanto, a desvantagem é que bastam alguns poucos valores discrepantes para que ocorra aumento significativo em sua magnitude (STONE, 1993). Os resultados da correlação de Pearson (r) irão indicar se as predições apresentaram uma alta correlação positiva ou negativa entre os valores medidos e os valores estimados.

3.4.4. Mapas temáticos

Foram produzidos mapas temáticos, a fim de caracterizar a morfometria do terreno, tais como o modelo digital de elevação (MDE) hidrologicamente consistente e o mapa de declividade que são importantes para entendimento dos mecanismos e fatores atuantes na dinâmica dos metais pesados no solo da área de estudo. Ainda foram preparados mapas do material de origem e de solos com o intuito de entender a influência do tipo de solo e da gênese dos solos da área de estudo, assim como a contribuição da mineralogia das unidades litológicas na distribuição dos metais no solo.

Para a elaboração do MDE da Região Serrana do Rio de Janeiro, foi utilizada a base cartográfica digital do Estado do Rio de Janeiro - escala 1:25.000, produzida pela Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em parceria com a Secretaria de Estado do Ambiente (SEA). A partir desta base de dados no formato vetorial, com curvas de nível com 10 metros de equidistância, pontos cotados e mapa de hidrografia, foi gerado o MDE com resolução espacial de 30 metros no programa ArcGIS Desktop v.10.4.1, utilizando-se a ferramenta “Topo to Raster”. Ao final deste procedimento, foram eliminadas as depressões espúrias do modelo por um pós-processamento utilizando-se a ferramenta “FillSink”, com o objetivo de deixá-lo, hidrologicamente, consistente. Através do MDE hidrologicamente consistente derivou-se o mapa de declividade.

A partir do MDE derivou-se o mapa de declividade, que foi elaborado pelo método do ajustamento da superfície, utilizando o módulo Spatial Analyst Tools: Surface: Slope do programa ArcGIS Desktop v. 10.4. Detalhes sobre o algoritmo específico para o cálculo da declividade podem ser obtidos em Burrough (1986).

Uma revisão detalhada da geologia da área foi feita com base nas cartas da Folha SF.23-Rio de Janeiro (LEITE et al., 2004) e da Folha SF.24-Vitoria (SILVA et al., 2004), ambas na escala de 1: 1.000.000 e elaboradas pelo Projeto Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). Foi realizada uma simplificação da geologia em termos de material de origem, a fim de tornar mais fácil o entendimento da relação entre classes de solos e os fatores de formação material de origem e tempo de formação.

A caracterização dos solos da área de estudo teve como base o mapa de solos adaptado do Levantamento de Reconhecimento de Baixa Intensidade dos Solos do Estado do Rio de Janeiro (CARVALHO FILHO et al., 2003) na escala 1:250.000. Foi realizada a vetorização do mapa original e identificação das unidades de mapeamento através das ferramentas de edição do ArcGIS Desktop v.10.4.1. Foi realizada a simplificação do mapa de solos de acordo com as classes de solos de maior expressão, solos de maior representatividade, a fim de tornar mais fácil o entendimento da relação entre classes de solos e os fatores de formação e material de origem.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Estatística descritiva e Análise geoestatística

Os resultados estatísticos das variáveis analisadas estão apresentados na Tabela 3. Durante a análise da estatística descritiva é de suma importância examinar, principalmente, o coeficiente de variação (CV), valores máximos, valores mínimos, coeficiente de assimetria e de curtose. Valores de CV maiores do que 30% são considerados elevados, valor mínimo muito pequeno e valor máximo muito grande podem indicar problemas de amostragem. Assimetria maior que 0,6 e/ou curtose maior que 3 indicam distribuição de frequências não normal (VIEIRA et. al., 1983; 2002).

Tabela 3. Parâmetros estatísticos dos metais pesados amostrados em duas profundidades, 0-20 cm e 20-40 cm.

Metal	Média ⁽¹⁾ (mg.kg ⁻¹)	Variância	Desvio Padrão	CV	Mínimo	Máximo	Assimetria	Curtose
Profundidade 0-20 cm								
Fe	30206,23 ^{ns}	101272127,65	10063,41	33,32	8623,33	55840,00	0,27	-0,26
Mn	327,08	78088,08	279,44	85,43	13,58	1155,38	1,26	0,98
Zn	40,20 ^{ns}	401,05	20,03	49,82	9,35	89,87	0,75	-0,18
Cr	28,72 ^{ns}	439,17	20,96	72,97	0,88	89,01	0,62	-0,25
Al	46944,63 ^{ns}	403962606,52	20098,82	42,81	14615,88	106374,04	1,01	1,21
Co	7,00 ^{ns}	39,70	6,30	90,02	0,66	25,33	1,18	0,51
Cu	16,01 ^{ns}	297,76	17,26	107,76	2,56	111,74	3,48	16,01
Ni	12,71 ^{ns}	131,78	11,48	90,31	1,18	61,97	1,73	4,22
Cd	0,05 ^{ns}	0,01	0,08	153,07	0,00	0,35	2,47	5,73
Pb	22,70 ^{ns}	68,22	8,26	36,38	9,56	46,21	0,59	-0,09
Profundidade 20-40 cm								
Fe	32654,91	117866982,69	10856,66	33,25	12785,62	57604,08	0,20	-0,61
Mn	350,22	143552,75	378,88	108,18	18,06	1918,72	2,09	5,12
Zn	38,24	421,16	20,52	53,66	11,85	94,83	0,96	0,30
Cr	30,76	486,95	22,07	71,74	1,62	95,51	0,66	-0,04
Al	49078,78	410843393,67	20269,27	41,30	16112,48	121047,80	0,97	1,54
Co	7,46	53,01	7,28	97,54	0,74	29,53	1,42	1,35
Cu	15,70	218,43	14,78	94,13	1,72	76,70	2,09	5,27
Ni	13,36	153,04	12,37	92,62	0,92	69,34	1,98	5,75
Cd	0,05	0,01	0,08	166,96	0,00	0,36	2,45	5,36
Pb	23,28	65,61	8,10	34,79	8,61	43,29	0,63	-0,34

(1) Média de 62 amostras = ns e *, significam diferença não-significativa e diferença significativa a 5% de probabilidade pelo teste t, respectivamente. (1) Média de 62 amostras = ns e *, significam diferença não-significativa e diferença significativa a 5% de probabilidade pelo teste t, respectivamente.

Ao se analisar os valores de assimetria e de curtose, verifica-se que os metais Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd não apresentavam uma distribuição normal. Dessa forma, todos os dados foram submetidos a testes de normalidade (Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk). Através dos testes de normalidade utilizados, foi possível à confirmação que apenas os dados de Fe e Pb apresentam distribuição normal (p valor $> \alpha$), com assimetria e curtose compatíveis e coeficientes de variação de médios a baixos. Por esse motivo, foi realizada a log transformação dos dados para Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd. Após a transformação, todos os metais atingiram os pressupostos de normalidade de dados, com exceção do cádmio que não atingiu os pressupostos de normalidade (p valor $< \alpha$).

Ao se analisar as médias dos metais nas duas profundidades (Tabela 3), não foram encontradas diferenças significativas entre as médias pelo teste t de Student entre os teores dos elementos estudados, por esse motivo todas demais análises serão realizadas somente na profundidade 0-20 cm.

Após o cálculo dos semivariogramas médios, foi elaborado os semivariogramas experimentais. A estes semivariogramas, foram ajustados um dos modelos teóricos (esférico, exponencial ou gaussiano) para as profundidades de 0-20 cm, Figuras 10 e 11.

É importante ressaltar que ajustar um modelo matemático ao semivariograma experimental é um dos aspectos mais importantes das aplicações da Teoria das Variáveis Regionalizadas e pode ser uma das maiores fontes de subjetividade, ambiguidade e polêmica nessas aplicações. A escolha do melhor modelo de semivariograma é crucial para a correta interpretação de fenômenos que apresentem dependência espacial, porque todos os cálculos geoestatísticos dependem do valor do modelo do semivariograma para cada distância especificada (VIEIRA et al., 1981). Por isso, se o modelo ajustado estiver errado, todos os cálculos seguintes também estarão.

Os modelos matemáticos escolhidos apresentavam os melhores índices r^2 , e menor soma de quadrados do resíduo (SQR) e melhor resultado na validação cruzada.

Os modelos matemáticos ajustados aos semivariogramas são os que predominam nos trabalhos em ciência do solo, sendo o esférico o mais utilizado (VIEIRA, 1997; SOUZA et al., 2001; CARVALHO et al., 2002). McBratney e Webster (1986) estudaram modelos de ajuste do semivariograma para as propriedades do solo e relataram que os modelos esférico e exponencial são os mais, frequentemente, encontrados, o que corrobora com os dados obtidos nesse trabalho, onde 62,5% dos modelos ajustados são esféricos e 25,0% exponencial, totalizando juntos 87,5% dos modelos.

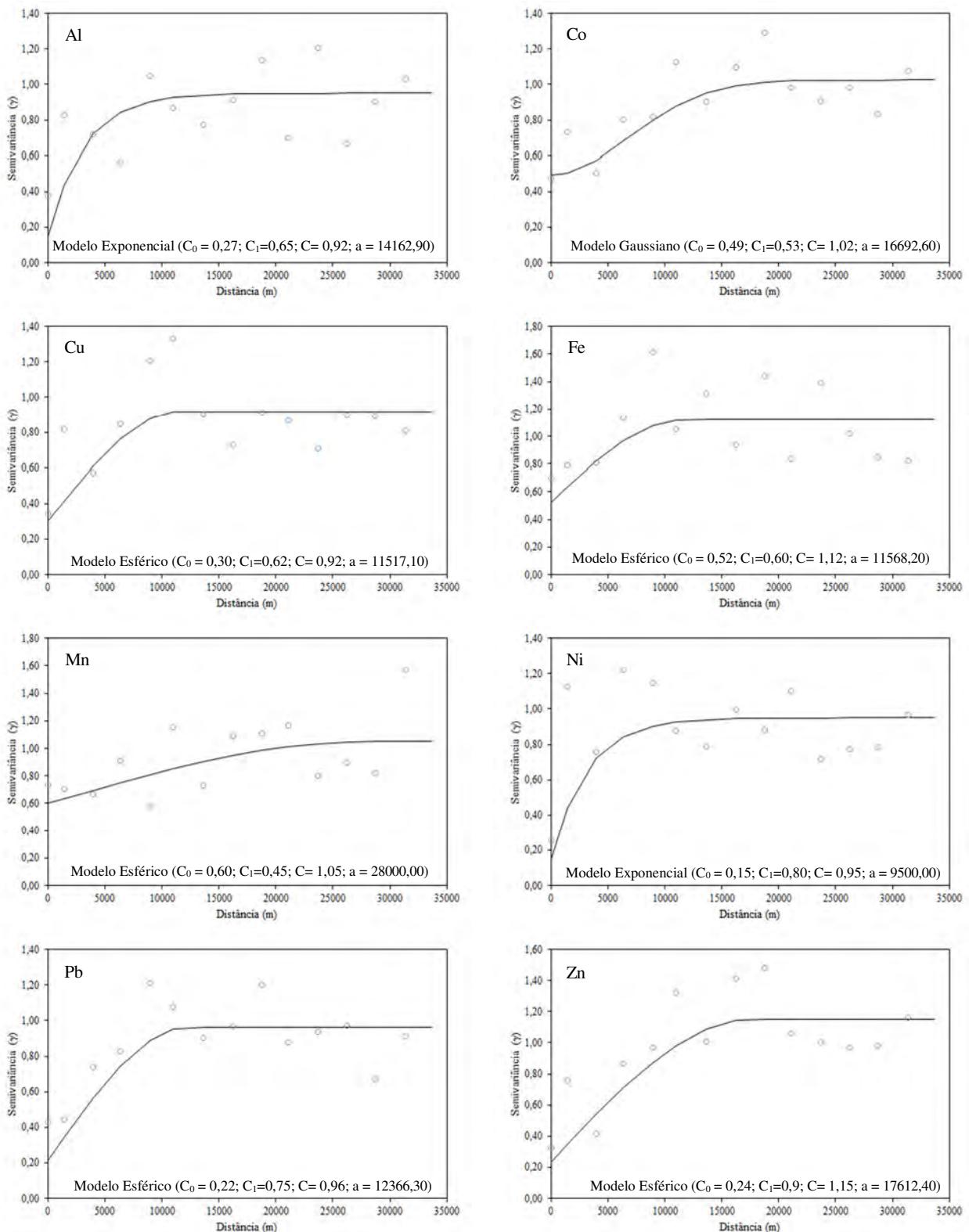


Figura 10. Semivariogramas experimentais ajustados com modelos teóricos na profundidade 0-20 cm, utilizando o software GeoEst.

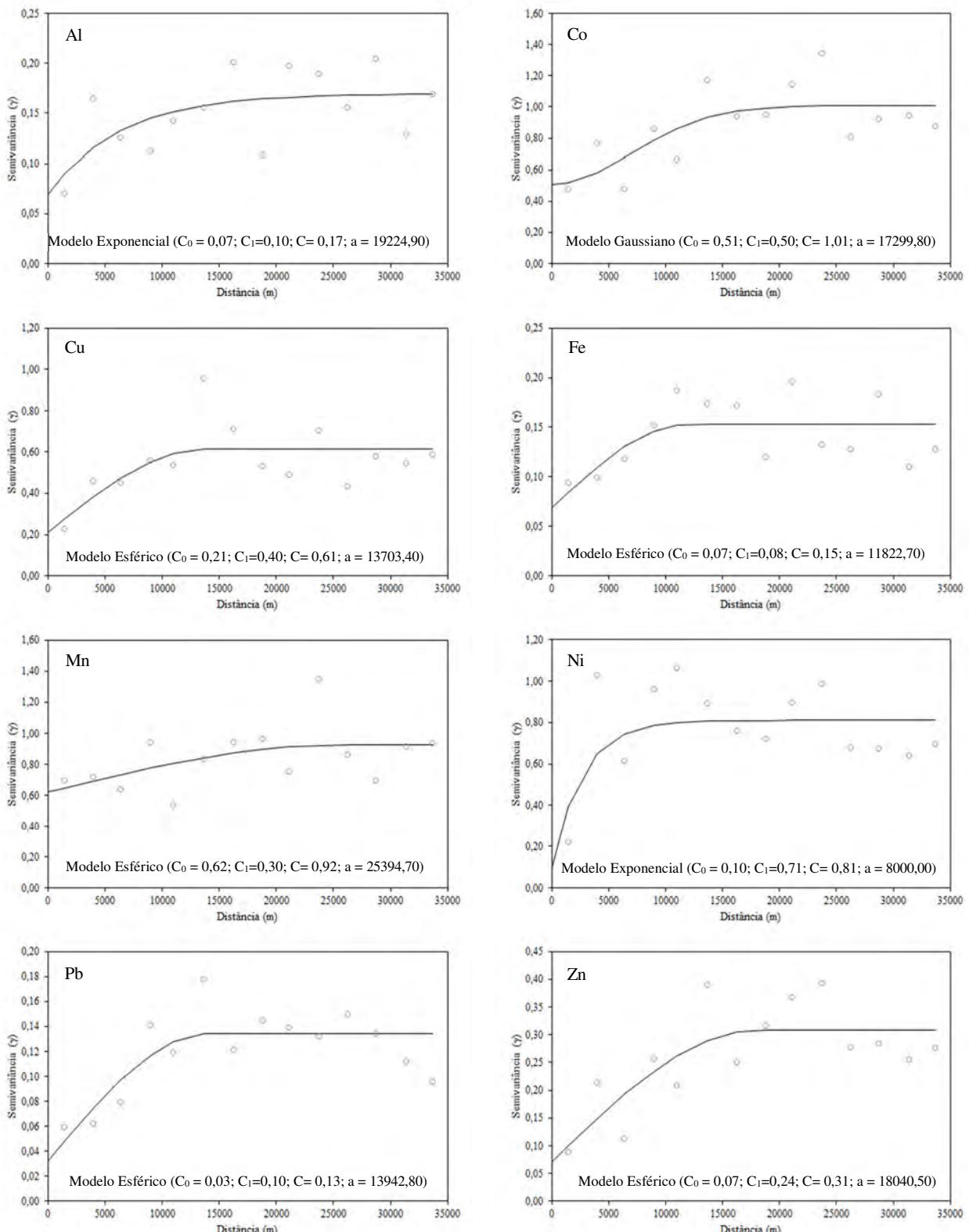


Figura 11. Semivariogramas experimentais ajustados com modelos teóricos na profundidade 0-20 cm, utilizando o software R.

Na Tabela 4, estão apresentados os modelos matemáticos ajustados aos metais estudados, assim como, os parâmetros do semivariograma (efeito pepita - C_0 , variância estrutural - C_1 , patamar - C_0+C_1 e alcance - a), o grau de dependência (GD), grau de

aleatoriedade (E) e coeficiente de determinação (r^2), das variáveis que apresentaram dependência espacial (patamar bem definido e estruturado).

Tabela 4. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas: efeito pepita (C_0), contribuição (C_1), patamar (C_0+C_1) alcance (a), grau de dependência (GD), grau de aleatoriedade (E) e coeficiente de determinação (r^2).

Metal	Modelo	C_0	C_1	C_0+C_1	a (m)	GD	E	r^2
Software GeoEst na profundidade 0-20 cm								
Fe	Esférico	0,52	0,60	1,12	11568,2	46,7%	0,47	0,26
Mn	Esférico	0,60	0,45	1,05	28000,0	57,1%	0,57	0,29
Zn	Esférico	0,24	0,91	1,15	17612,4	20,5%	0,21	0,66
Al	Exponencial	0,27	0,65	0,92	14162,9	29,8%	0,30	0,38
Co	Gaussiano	0,49	0,53	1,02	16692,6	47,9%	0,48	0,65
Cu	Esférico	0,30	0,62	0,92	11517,1	33,0%	0,33	0,41
Ni	Exponencial	0,15	0,80	0,95	9500,00	15,8%	0,16	0,32
Pb	Esférico	0,22	0,75	0,96	12366,3	22,4%	0,22	0,65
Software R na profundidade 0-20 cm								
Fe	Esférico	0,07	0,08	0,15	11822,7	45,3%	0,45	0,36
Mn	Esférico	0,62	0,30	0,92	25394,7	67,4%	0,67	0,24
Zn	Esférico	0,07	0,24	0,31	18040,5	23,2%	0,23	0,60
Al	Exponencial	0,07	0,10	0,17	19224,9	41,1%	0,41	0,36
Co	Gaussiano	0,51	0,50	1,01	17299,8	50,5%	0,50	0,50
Cu	Esférico	0,21	0,40	0,61	13703,4	34,6%	0,35	0,41
Ni	Exponencial	0,10	0,71	0,81	8000,00	12,3%	0,12	0,33
Pb	Esférico	0,03	0,10	0,13	13942,8	24,2%	0,24	0,63

A respeito do grau de dependência espacial (GD), observa-se que 62,5% dos metais variáveis apresentam moderada dependência espacial (25-75 %), enquanto 37,5% apresentam forte dependência espacial (0-25 %), estando em concordância com Souza et al. (2001) e Carvalho et al. (2002).

Podemos verificar ainda na Tabela 4, que o grau de aleatoriedade (E) (GUERRA, 1988), variaram de 0,12 a 0,67. Cabe salientar que o grau de dependência espacial vai de encontro com o grau de aleatoriedade, o que demonstra que quando obtido um forte grau de dependência espacial, o grau de aleatoriedade foi baixo e quando apresentou um médio grau de dependência espacial o grau de aleatoriedade era mais elevado.

A ausência de dependência espacial nos metais Cr e Cd foi verificada pela inexistência do patamar ($C_0 + C_1$) nos semivariogramas, ocorrendo o que se denomina efeito pepita puro. Segundo Vieira (2000), o efeito pepita puro impossibilita o ajuste de um modelo ao semivariograma, razão pela qual seus parâmetros não constam na Tabela 4 e nem nas Figuras 10 e 11. Dos dez metais pesados estudados, oito apresentaram dependência espacial possibilitando o uso destes para a realização da interpolação através de krigagem. A krigagem ordinária foi usada para estimar valores em pontos não amostrados e permitiram a obtenção da distribuição espacial desses oito metais em estudo.

3.5.2. Avaliação dos softwares geoestatísticos

Com a finalidade de se verificar o melhor software para efetuar a interpolação, utilizou-se a técnica de validação cruzada (VC) (Figuras 12 e 13), foram calculados o erro médio quadrático (RMSE), o desvio das médias (MBE) o coeficiente de determinação (r^2) e o coeficiente de correlação de Pearson (r), utilizados como critérios de comparação.

Na Tabela 5 é possível observar os resultados da validação cruzada, onde verifica-se que a raiz quadrada do erro médio (RMSE) apresentou uma variação entre de 2,4 a 8.887,7 mg kg⁻¹, o desvio das médias (MBE) esteve entre -55,9 e 165,9 mg kg⁻¹, e que o coeficiente de determinação (r^2) e o de correlação (r) estiveram compreendidos entre 0,55 a 0,95 e 0,74 a 0,98, respectivamente.

Tabela 5. Resultados da validação cruzada (VC): desvio das médias (MBE), raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (r^2), coeficiente de correlação de Pearson (r).

Metal	Software GeoEst				Software R			
	MBE	RMSE	r^2	r	MBE	RMSE	r^2	r
Fe	165,9	5444,1	0,81	0,90	21,4	5735,4	0,85	0,92
Mn	11,4	186,9	0,55	0,74	7,4	199,4	0,56	0,75
Zn	0,1	7,1	0,91	0,95	0,0	7,5	0,90	0,95
Al	140,9	5957,1	0,94	0,97	-55,9	8887,7	0,92	0,96
Co	0,1	4,0	0,64	0,80	0,0	4,1	0,66	0,81
Cu	0,1	8,0	0,83	0,91	0,0	8,6	0,82	0,91
Ni	0,0	3,8	0,92	0,96	0,0	3,7	0,93	0,96
Pb	0,1	2,4	0,95	0,97	0,0	2,5	0,95	0,98

Como podemos observar na Tabela 5, para os valores de MBE, apenas os valores de ferro (Software GeoEst = 165,9 mg kg⁻¹; Software R = 21,4 mg kg⁻¹), manganês (Software GeoEst = 11,4 mg kg⁻¹; Software R = 7,4 mg kg⁻¹) e alumínio (Software GeoEst = 140,9 mg kg⁻¹; Software R = -55,9 mg kg⁻¹) se distanciam de zero, isso é devido à natureza dos dados estudados, corroborando com os dados apresentados na Tabela 3, onde tem-se valores de média, variância e desvio padrão elevados para esses elementos. Utilizando apenas o MBE como parâmetro, entende-se que o software GeoEst tende a superestimar mais a predição do que o software R, pois apresentou valores superiores de MBE quando comparados

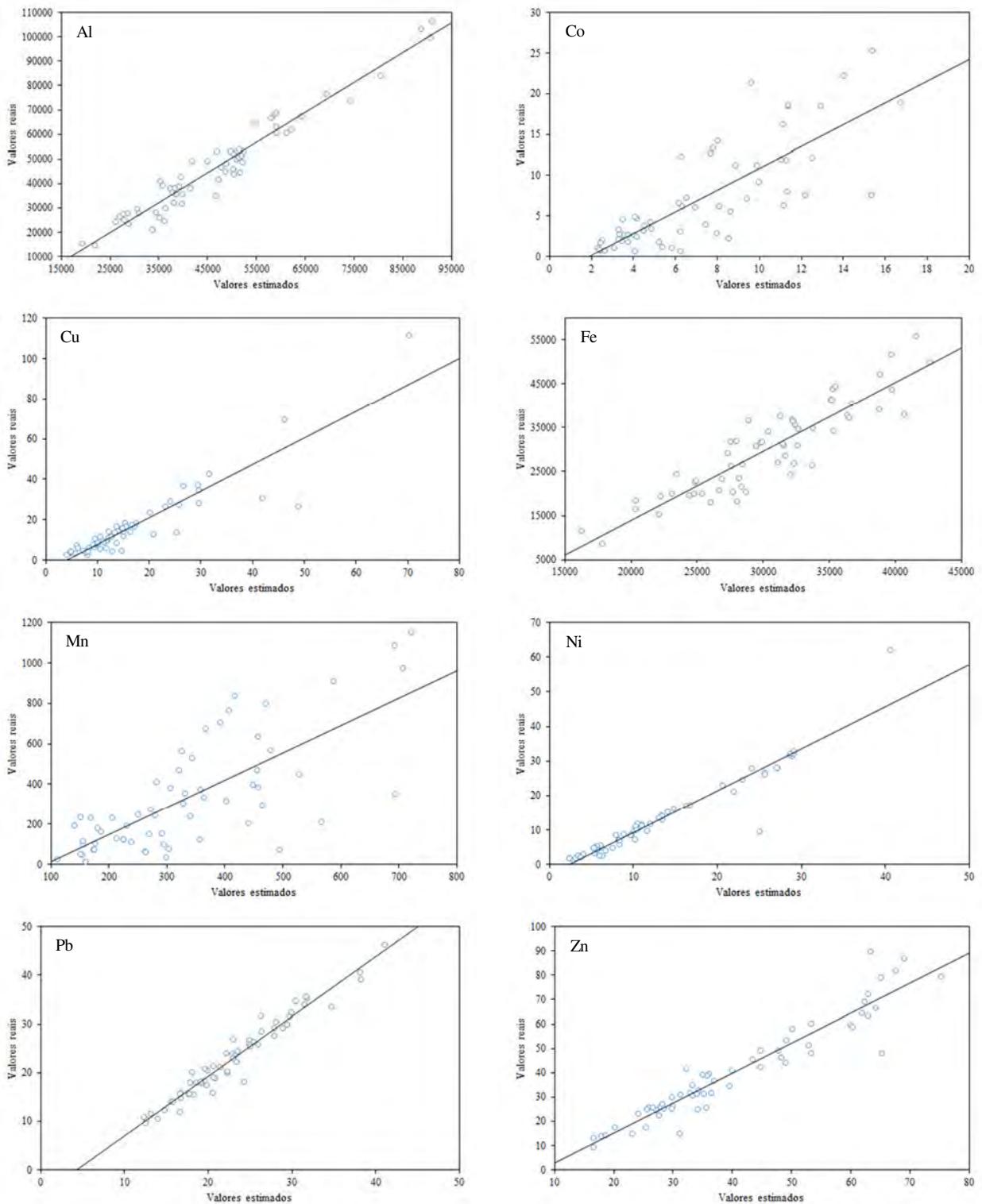


Figura 12. Resultado da validação cruzada da utilização do software GeoEst, da profundidade 0-20 cm.

Verifica-se na Tabela 5, para os valores de RMSE, apenas os valores de ferro (Software GeoEst = $5444,1 \text{ mg kg}^{-1}$; Software R = $5735,4 \text{ mg kg}^{-1}$), manganês (Software GeoEst = $186,9 \text{ mg kg}^{-1}$; Software R = $199,4 \text{ mg kg}^{-1}$) e alumínio (Software GeoEst = $5957,1 \text{ mg kg}^{-1}$; Software R = $8887,7 \text{ mg kg}^{-1}$) se distanciam de zero, isso é devido à natureza dos dados estudados, conforme discutido anteriormente. Utilizando apenas o RMSE como parâmetro, entende-se que o

software GeoEst apresenta maior qualidade para os valores estimados que o software R, pois apresentou valores inferiores de RMSE quando comparados.

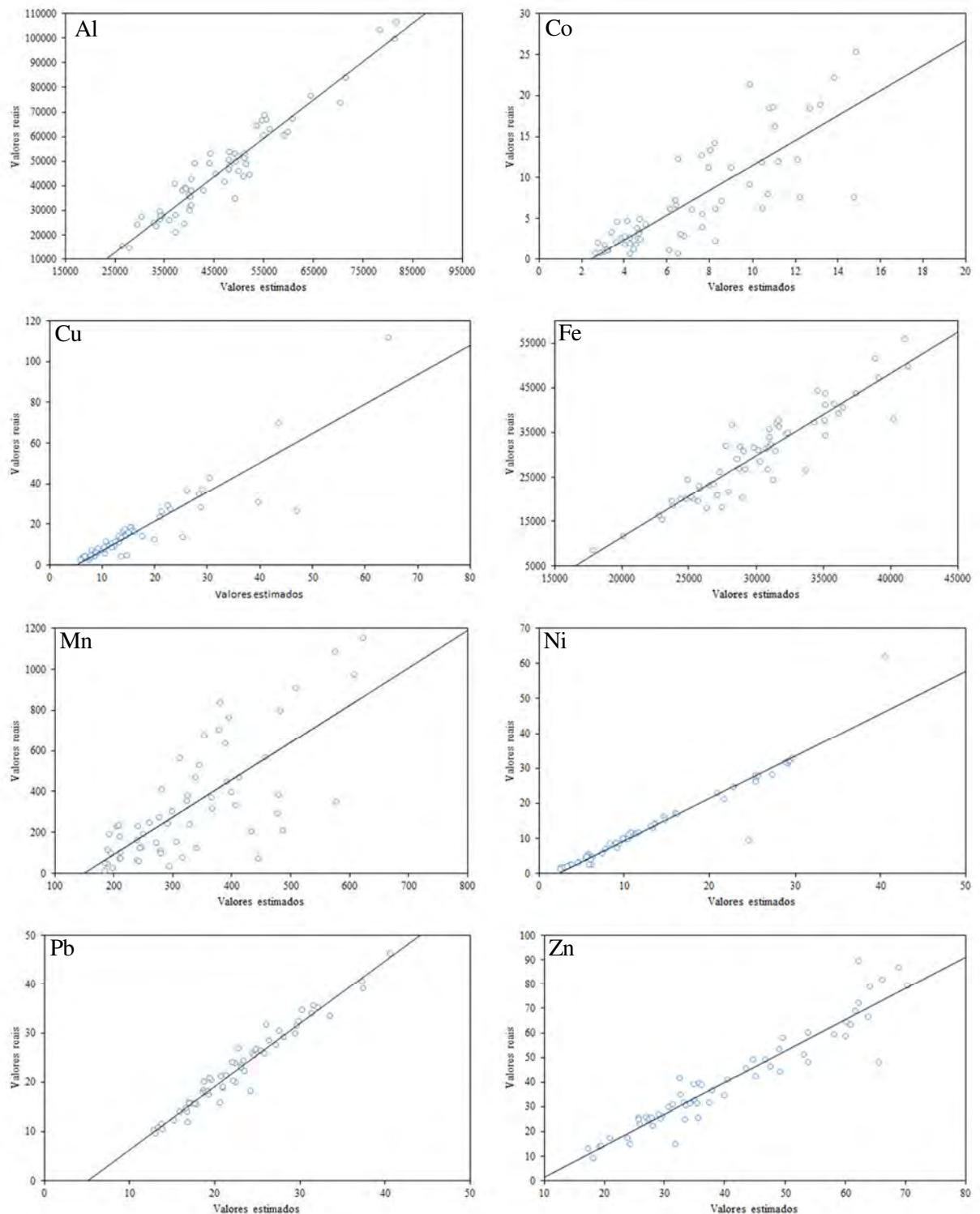


Figura 13. Resultado da validação cruzada da utilização do software R, da profundidade 0-20 cm.

Com relação aos resultados da validação cruzada observa-se que não houve diferença significativa entre a utilização dos softwares. E que segundo o resultado da correlação de

Pearson (r) todas as predições apresentaram uma alta correlação positiva entre os valores medidos e os valores estimados, independente do software utilizado indicando que independente da escolha do software, o produto final (mapa de predição de teores naturais dos metais estudados) não apresentará diferenças estatísticas.

Optou-Se pela utilização do software R para análise geoestatística, interpolação de dados por krigagem ordinária e geração dos mapas pelo fato o fato de ser um programa gratuito, e os pacotes (libraries/packages) são escritos e desenvolvidos por pesquisadores das mais diferentes áreas do conhecimento. Somado a isso, observou-se durante os procedimentos executados, observou que quando desenvolvidos no R, estes foram mais eficientes e capazes de identificar os melhores ajustes para o semivariograma de forma automática, diferentemente da forma manual utilizada normalmente no GeoEst.

3.5.3. Avaliação da distribuição espacial dos metais

De uma forma geral, ao se observar os mapas da distribuição dos teores naturais dos metais pesados (Figura 14), observa-se para Al os teores variando entre 26.398,90 e 81.710,33 mg kg^{-1} ; Fe entre 17.871,39 e 41.322,31 mg kg^{-1} ; Mn entre 177,49 e 622,96 mg kg^{-1} ; Co entre 2,31 e 15,20 mg kg^{-1} ; Cu entre 5,83 e 64,79 mg kg^{-1} ; Pb entre 12,83 e 40,61 mg kg^{-1} ; Ni entre 2,50 e 47,87 mg kg^{-1} e; Zn entre 16,81 e 71,16 mg kg^{-1} .

Ao confrontar os mapas da distribuição dos teores naturais dos metais com os mapas de altimetria (Figura 15) e declividade (Figura 16), observa-se que o relevo (caracterizado pela elevação e declividade) apresenta forte influência na distribuição dos metais. Quanto mais irregular for o relevo, com cotas altimétricas e valores de declividade mais elevados, maiores serão os teores de alumínio, chumbo, ferro e cobre. E quanto menores as cotas altimétricas e os valores de declividade maiores são os teores de cobalto, zinco, níquel e manganês.

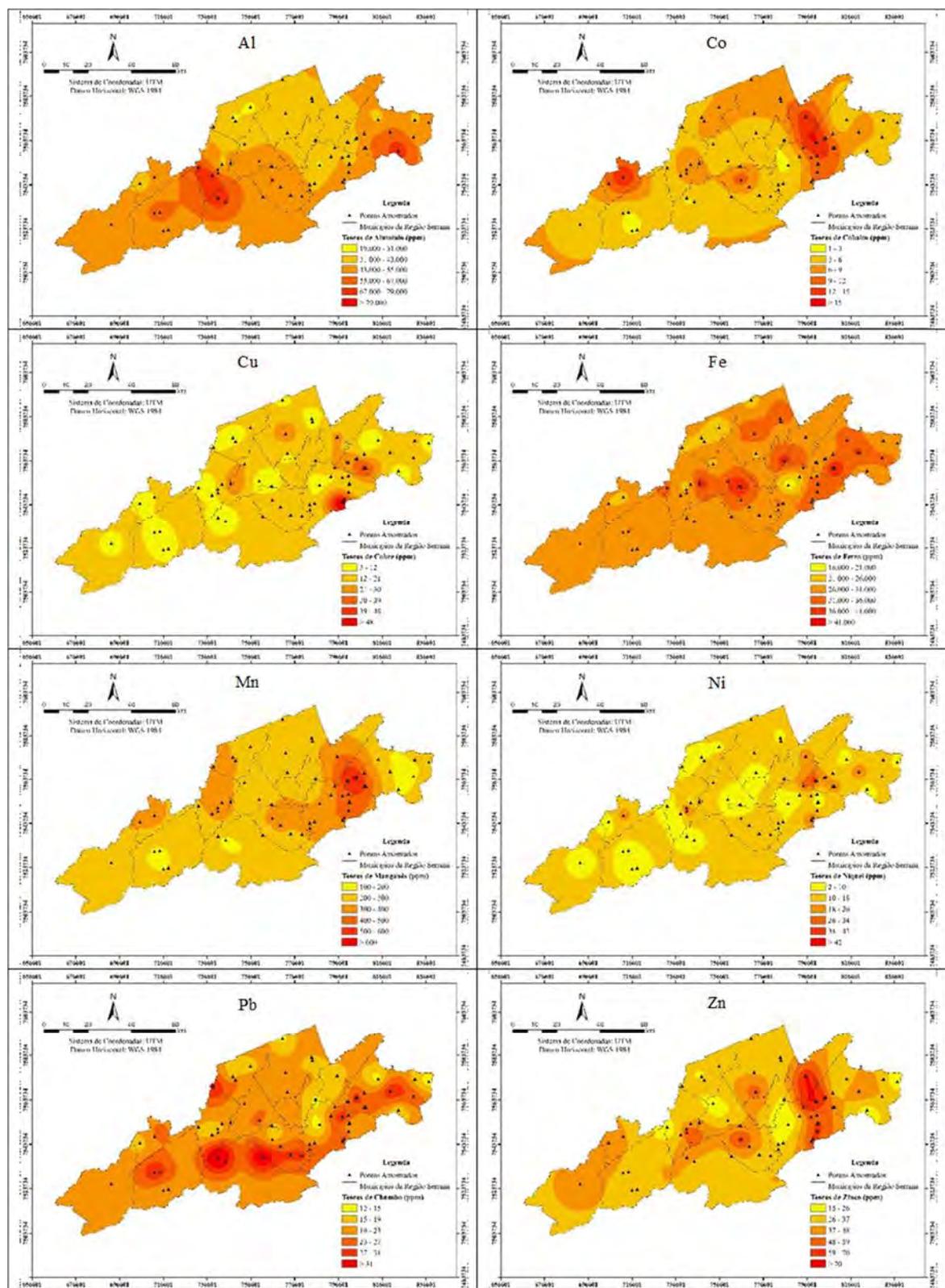


Figura 14. Mapa da distribuição dos teores naturais de metais na Região Serrana do RJ utilizando krigagem ordinária para a profundidade de 0-20 cm.

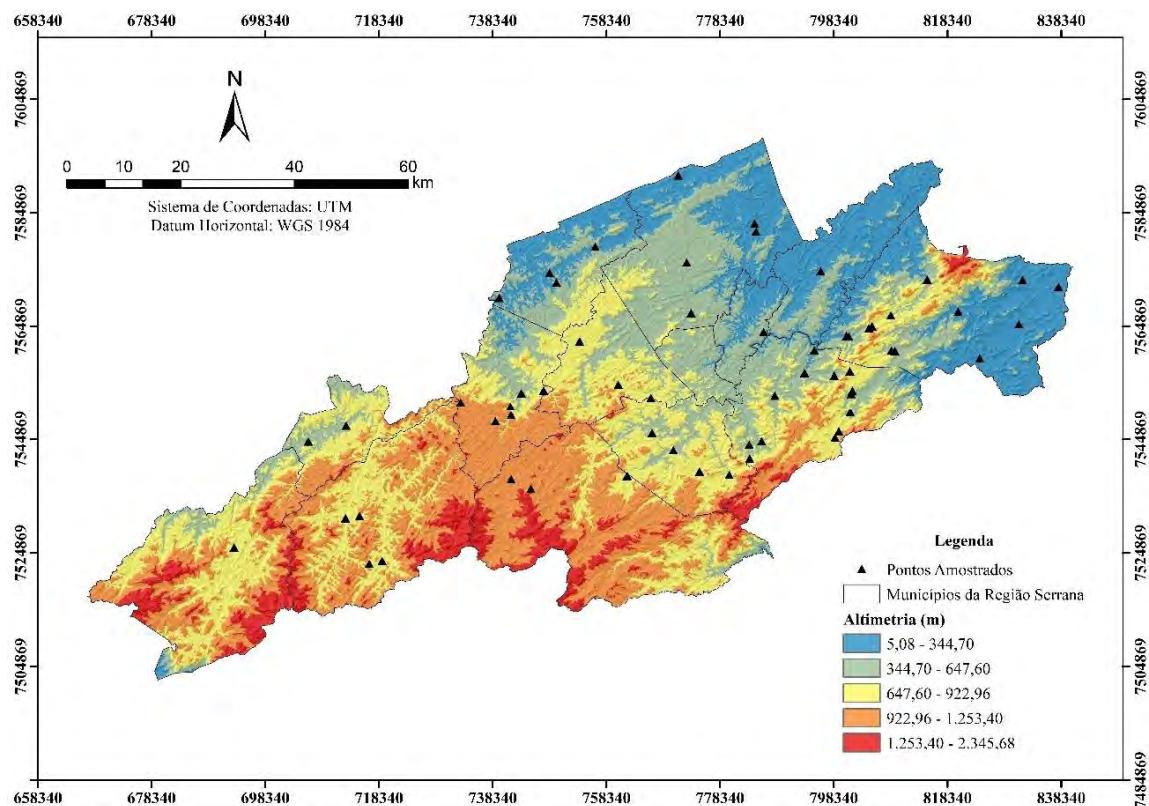


Figura 15. Mapa de altimetria da área de estudo.

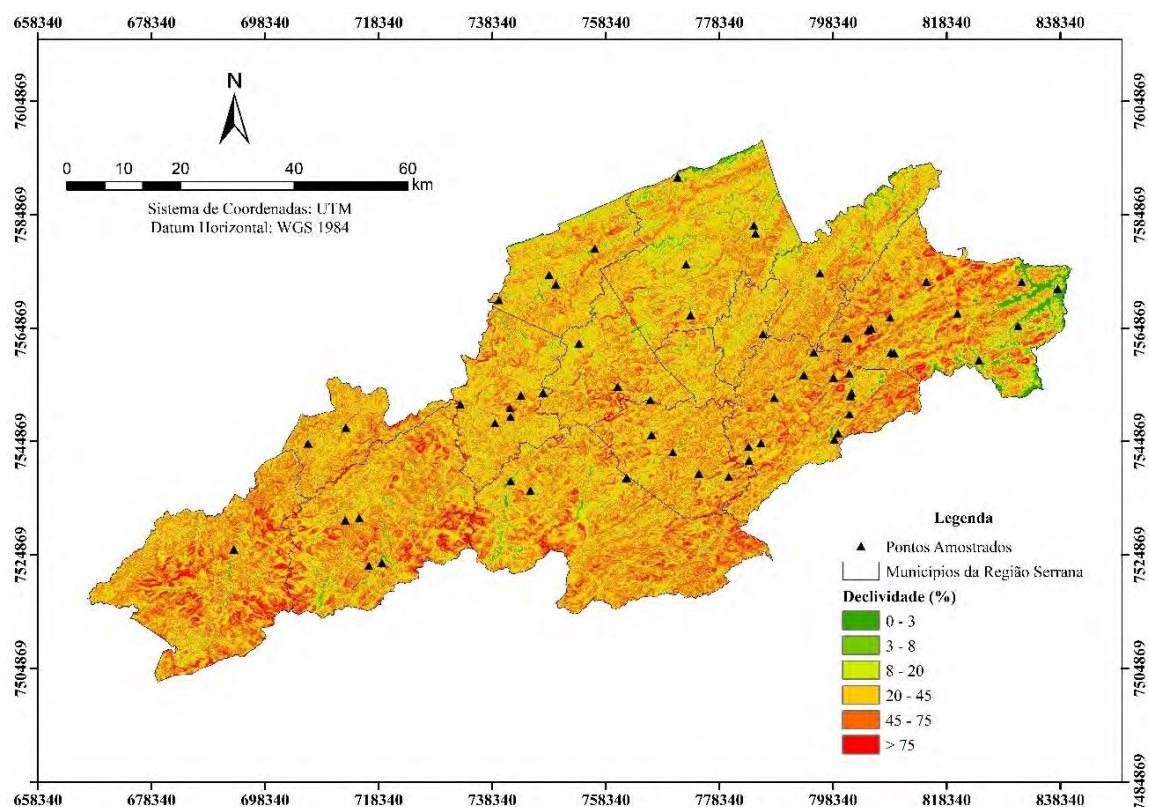


Figura 16. Mapa de declividade da área de estudo.

Observa-se correlação significativa (Tabela 6) e positiva a 1% de Mn com: Co (0,75); Zn (0,62), e Ni (0,52), o que indica que esses metais, possivelmente, apresentam a mesma origem litogênica e estão associados aos óxidos, oxiindróxidos e hidróxidos de Mn. E como os óxidos de Mn são mais solúveis que os óxidos de Fe e Al, a sua dissolução e o seu transporte das áreas com maiores cotas altimétricas para as com menores é facilitada, propiciando, assim, o acúmulo de Mn, Co, Zn e Ni nessas áreas.

Tabela 6. Coeficiente de correlação de Pearson entre os teores naturais de metais pesados nos solos e os atributos do solo.

	Fe	Mn	Zn	Cr	Al	Co	Cu	Ni	Cd	Pb
Fe	1									
Mn	0,00	1								
Zn	0,23*	0,62**	1							
Cr	0,37**	0,28*	0,30*	1						
Al	0,32**	-0,31**	-0,04	-0,04	1					
Co	0,17	0,75**	0,77**	0,45**	-0,22	1				
Cu	0,45**	0,36**	0,41**	0,59**	0,01	0,41**	1			
Ni	0,26*	0,52**	0,62**	0,82**	-0,02	0,71**	0,62**	1		
Cd	-0,33**	0,32**	0,19	-0,05	-0,32**	0,23*	0,09	0,13	1	
Pb	0,01	0,01	0,20	0,02	0,29*	-0,05	0,08	0,10	0,05	1
pH	-0,15	0,35**	0,27*	0,01	-0,22*	0,34**	0,14	0,16	-0,07	-0,18
P	0,15	0,18	0,39**	-0,10	-0,12	0,29*	0,29*	0,10	0,04	-0,20
K	0,09	0,36**	0,39**	0,07	-0,14	0,38**	0,14	0,29*	0,03	-0,13
Ca	-0,10	0,37**	0,37**	0,08	-0,25*	0,42**	0,26*	0,27*	0,01	-0,29*
Mg	-0,09	0,36**	0,48**	0,29*	-0,27*	0,57**	0,37**	0,43**	-0,08	-0,25*
Al ⁺³	0,12	-0,39**	-0,15	-0,03	0,23*	-0,27*	-0,09	-0,08	0,20	0,28*
H+Al	0,33**	-0,26*	-0,10	-0,03	0,36*	-0,21	0,16	-0,02	0,01	0,16
Na	0,36	0,23	0,30*	0,15*	-0,05	0,31*	0,31	0,15	-0,09	-0,24
M.O	0,17	-0,16	-0,15	-0,12	0,13	-0,19	0,24*	-0,09	0,17	-0,01
SB	-0,03	0,41**	0,45**	0,15	-0,28*	0,51**	0,32**	0,35**	-0,01	-0,30
CTC	0,32**	0,04	0,24*	0,09	0,18	0,17	0,41**	0,25*	0,00	-0,06
Areia	-0,63**	0,24*	0,09	0,05	-0,18	0,09	-0,15	0,10	0,16	0,08
Silte	0,35**	0,12	0,18	-0,07	-0,09	0,21*	0,19	0,02	0,05	-0,14
Argila	0,58**	-0,39**	-0,23	-0,02	0,28*	-0,25*	0,07	-0,15	-0,23*	-0,01

*Correlação é significante em nível de 5%; ** Correlação é significante em nível de 1%.

Araújo e Amaral Sobrinho (2000) ao estudarem adsorção de chumbo, cobre e zinco em solos intemperizados, com baixa atividade antropogênica, demonstram que Pb nos solos estudados apresentou uma maior afinidade pelo grupo funcional OH⁻ (hidroxila) presente na superfície de caulinita, óxido, oxiindróxidos, hidróxidos de Fe e Al. A associação do Pb com óxidos de Fe e Al através da adsorção específica tem sido documentada por outros autores (SHEPPARD E SHEPPARD, 1981; CANÂDAS et al., 1986; XIAN, 1989; MAZUR, 1997; AMARAL SOBRINHO et al., 1997 e 1998; ARAÚJO E AMARAL SOBRINHO, 2000). Camargo, Valadares e Dechen (1982) nos salientam para a associação do Cu com os óxidos de Fe, Al, a medida que o pH aumenta, aumenta a adsorção de cobre pelos óxidos de Fe e Al.

Silva e Mendonça (2007) afirma que o Cu é um dos metais pesados menos móveis no solo devido à sua forte adsorção nos coloides orgânicos e inorgânicos do solo.

Gadde e Laitinen (1974) ao estudarem adsorção de metais pesados, mostraram associação de Zn com óxidos de Mn, ao encontrarem que os óxidos de manganês adsorvem, especificamente, uma quantidade considerável de zinco. Camargo, Valadares e Dechen (1982) salientam para o fato de óxidos de Fe, Al e Mn e os minerais de argila 1:1 (caulinita) influenciam na adsorção do zinco no solo.

Segundo Alloway (1995), os metais Ni, Co e Zn podem ocorrer conjuntamente, como elementos acessórios, na composição da biotita. As correlações positivas e significativas estabelecidas entre os teores de Zn, Ni e Co sugerem uma associação comum ao material de origem. Segundo Soares (2004) os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Mn são eficientes sorventes de metais pesados em função de suas pequenas dimensões e alta superfície específica.

Fadigas et al. (2002) ao estudarem concentrações naturais de metais pesados em diversas classes de solo, obteve teores de Co e Zn mais elevados quando associados ao Mn. A associação de Co, Ni, Zn, com óxidos de Fe e/ou Mn tem sido relatada na literatura (FONTES et al., 1985; ROSS et al., 1976; MCKENZIE, 1989).

Dessa forma, acredita-se que a erodibilidade das áreas de maior declividade tenha grande influência na maior acumulação de Co, Zn, Ni e Mn nas partes mais baixas do relevo, considerando as maiores perdas desses metais por erosão, ou seja, quando ocorre o transporte de partículas do solo das partes mais altas para as partes mais baixas do relevo. Assim, teremos a exposição das camadas subsuperficiais do solo mais ricas em óxidos, hidróxidos e oxiidróxidos de ferro e alumínio presentes no material de origem, o que justifica os teores de Fe e Al serem altos quanto maior for a elevação e a declividade. Encontra-se correlação significativa e positiva a 5% do Pb com o Al (0,29) e correlação significativa e positiva a 1% de Cu com Fe (0,45), o que indica que esses metais estão, possivelmente, associados aos óxidos de Al e de Fe, respectivamente.

Mattos et al. (2016) estudando os valores de referência de qualidade em solos da Região do Médio Paraíba-RJ encontrou que os teores de Pb estavam relacionados aos gnaisses, material de origem que originou os solos em estudo. O mesmo resultado foi encontrado por Biondi (2010) estudando os teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco que evidenciou a presença de Pb na composição de feldspatos presentes nos gnaisses. Oliveira e Costa (2004) ao determinarem os teores de metais pesados em solos de uma topolitossequência localizada no Triângulo Mineiro, Minas Gerais, destacaram que os solos que apresentavam o gnaisse como material de origem tiveram teores um pouco mais elevados de Pb quando comparados à solos originados de rochas maficas.

Os dados apresentados por Mattos et al. (2016), Biondi (2010) e Oliveira e Costa (2004) corroboram com a hipótese de que os teores de Pb estão associados, principalmente, ao material de origem. Nas áreas que apresentam o relevo mais movimentado, com maiores elevações e declividades. Entretanto, Levinson (1980) ao estudar o comportamento geoquímico dos elementos, indica que o Pb pode estar associados a outros metais, dentre eles está o Cu.

Ao observar a Figura 15, pôde-se notar que 19,16% da área apresentam cotas de elevação inferiores a 344,70 metros, 22,37% entre 344,70 e 647,60 metros, 27,10% entre 647,60 e 922,96 metros, 24,80% entre 922,96 e 1253,40 metros e 6,57% acima de 1253,40 metros, tendo com altitude máxima 2345,68 metros.

Observa-se na Figura 16, que o relevo da Região Serrana é bastante acidentado, com predomínio de relevo forte ondulado (47,16%), montanhoso (29,11%) e ondulado (13,57%), apresentando ainda os relevos escarpado, suave ondulado e plano em menor expressão, 4,04%, 3,81% e 2,31%, respectivamente.

Em relação ao material de origem (Figura 3), observa-se que há um predomínio de rochas gnáissicas, granitóides e rochas charnockíticas na região, que apresentam em sua mineralogia principal, minerais ferromagnesianos como, biotita, hornblenda e piroxênio, que podem estar associados a origem dos metais pesados no solo. De acordo com Deer et al. (2000) e Reimann e Caritat (1998) esses minerais são os possíveis hospedeiros dos metais pesados estudados (Fe, Al, Mn, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb e Zn). Ainda podemos mencionar que todos esses materiais de origem são materiais ácidos e que, provavelmente, originaram solos ácidos, e apresentam uma mineralogia diversa que pode contribuir como precursores dos óxidos de Fe, Al e Mn, e fontes de Ca, Mg, K.

Na Figura 3, verifica-se em ordem de importância que a área é composta por: 44,4% é ocupada por rochas gnáissicas; 24,6% por granitóides; 19,6% por rochas charnockíticas; 7,7% por rochas granodioríticas e tonalíticas; 2,9% por rochas graníticas, e 0,8% por sedimentos quaternários. Segundo Tupinambá (1999) a Região Serrana do Rio de Janeiro é, basicamente, constituída por maciços graníticos e gnáissicos, o que vai de encontro ao obtido nesse trabalho.

Na Tabela 6, podemos observar os resultados da correlação de Pearson entre os teores de metais pesados e destes elementos com os atributos do solo, para um nível de significância de 5%. De uma maneira geral, os metais pesados apresentaram altas correlações e significativas entre si, possivelmente, devido à ocorrência conjunta nos minerais primários presentes no material de origem, indicando a mesma origem litogênica (LIMA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2004).

Foram observadas correlações significativas de Fe, Mn e/ou Al com os outros metais (Zn, Cr, Co, Cu, Ni, Cd e Pb), o que indica uma alta afinidade geoquímica entre estes metais. Onde Fe obteve correlação significativa e positiva a com: Zn (0,23); Cr (0,37); Cu (0,45), e Ni (0,26) e correlação significativa e negativa com Cd (-0,33); Mn obteve correlação significativa e positiva com: Zn (0,62); Cr (0,28); Co (0,75); Cu (0,36); Ni (0,52), e Cd (0,32); e Al obteve correlação significativa e positiva com Pb (0,29) e correlação significativa e negativa com Cd (-0,32). Resultados semelhantes também foram observados por Mattos et al. (2016) e Preston et al. (2014).

Podemos atribuir essas correlações positivas ao fato de que em solos intemperizados a dinâmica dos metais é controlada, principalmente, pelos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (FRIERDICH et al., 2011; CAMPOS, 2010; RIEUWERS et al., 2006; FONTES et al., 2001). Segundo Alleoni et al. (2016), tais componentes apresentam elevadas superfícies específicas e grupamentos hidroxílicos nas superfícies que apresentam alta afinidade por esses metais, portanto, muitos pontos de contato com a solução do solo e uma superfície com hidroxilos funcionais. De acordo com Axe e Trivedi (2002) essa característica confere aos óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn uma significativa ação na mobilidade, distribuição e atenuação dos metais pesados nos solos. Os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Mn são mais solúveis que os de Fe Al, sendo mais, facilmente, dissolvidos, transportados e acumulando-se nas áreas de menores cotas e declividades.

Na Figura 17, apresenta os resultados da análise de componentes principais (ACP). Observa-se uma maior afinidade geoquímica entre Pb com Al e menor intensidade com Fe; Cr e Cu com Fe e Ni, Zn, Co e Cd com Mn, ratificando os dados da correlação de Pearson. Na ACP, realizada para os metais com variáveis do relevo (elevação e declividade), foram extraídos três componentes que, de forma acumulada, explicam 63,5% da variabilidade total dos dados.

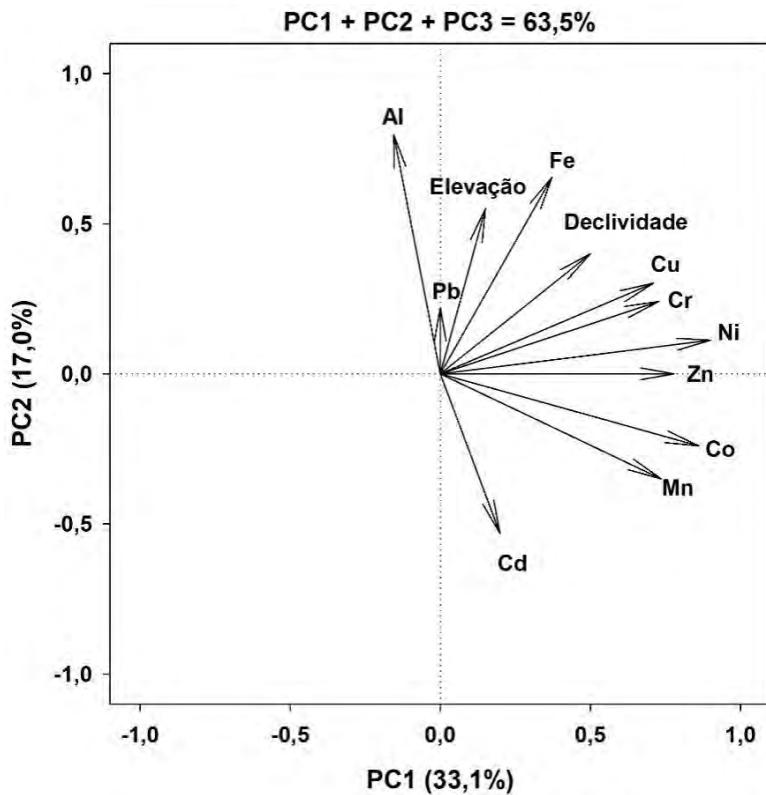


Figura 17. Resultado da análise de componentes principais (ACP) dos metais em estudo.

Normalmente em solos intemperizados, como os estudados, alguns autores (FRIERDICH et al., 2011; CAMPOS, 2010; RIEUWERS et al., 2006; FONTES et al., 2001) ressaltam para a afinidade dos óxidos, oxiidróxido e hidróxidos de Fe, Al e Mn, controlando a distribuição e especiação de metais pesados em solos intemperizados através das reações de adsorção, precipitação e oclusão. A compreensão e o conhecimento dos teores naturais Fe, Al e Mn nos solos, se torna importante, pois tais elementos estão presentes como os principais constituintes das rochas ácidas e também da fração argila de solos intemperizados. Além disso, apresentam alta afinidade geoquímica com outros metais, conforme observado nesse estudo e em outros (LIMA et al., 2018; BIONDI et al., 2011; FADIGAS et al., 2006; FADIGAS et al., 2002), demonstrando que teores mais elevados de Fe, Al e Mn indicam, geralmente, teores naturais mais elevados de metais pesados.

Analizando os coeficientes da correlação de Pearson entre os metais pesados e as bases Ca, Mg e K, é possível identificar correlação positiva e significativa entre eles, o que indica uma influência direta do material de origem sobre os teores dos metais nos solos, corroborando com Preston et al. (2004) que ao estudar valores naturais de metais pesados nos solos do Rio Grande do Norte, identificou o material de origem como o fator de formação que mais influencia nos teores naturais dos metais.

Diversos autores atribuem ao material de origem o componente principal na distribuição natural dos metais pesados no solo (FERREIRA et al., 1994; CURI, 1984; CHESWORTH, 1973; NALOVIC, 1969; MITCHEL, 1964), exceto os casos onde existe uma intensa influência antrópica.

Oliveira et al. (1999) considera o material de origem como o componente principal na distribuição dos metais pesados nem solos com baixa atividade antrópica e concluem que esses elementos tóxicos são indicativos do material de origem e podem ser usados na delimitação da área de influência destes. Assim como Oliveira et al. (2004) e Jing-Sheng et al.

(1999) acreditam que seja possível se fazer relação direta dos materiais de origem de solos e a caracterização dos diferentes tipos de solos.

No entanto, Resende et al. (1986) e Curi e Franzmeier (1984; 1987) apesar de corroborarem com Oliveira et al. (2004), Oliveira et al. (1999) e Jing-Sheng et al. (1999), salientam para a dificuldade em definir e avaliar a intensidade da influência do material de origem nos solos formados. Esses mesmos autores comentam que quando o solo foi formado por influência de mais de um material de origem, ocorrerá áreas de interposição no material intemperizado formador do solo, o que trará grande dificuldade ao fato de estudar a influência da litologia sobre a concentração dos metais no solo. E é o que está acontecendo nos solos da área de estudo, onde tem-se influência dos diversos materiais de origem, na concentração natural dos metais, no entanto com diversas litologias.

Analizando o mapa de solos (Figura 2), observa-se que os solos existentes na área de estudo são os Argissolo Amarelo, Argissolo Vermelho, Argissolo Vermelho-Amarelo, Cambissolo Háplico, Gleissolo Háplico, Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo, Neossolo Flúvico, Neossolo Litólico. Existe presença também de afloramento de rochas.

Em síntese, os solos da área de estudo são solos de carga variável, onde a carga varia em função do pH. Em sua maioria, são solos bastante ácidos e intemperizados, ricos em óxidos de ferro, de alumínio e manganês, argilas de baixa atividade do tipo 1:1, com predomínio de caulinita.

A relação do solo com o material de origem é bastante evidenciada, nos Argissolo Vermelho, Argissolo Vermelho-Amarelo, Argissolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo, Cambissolo Háplico e Neossolo Litólicos, solos esses que recebem influência primária do material de origem, ou seja, quando o solo é formado “in situ” sobre a rocha, passando a tornar-se menos expressiva nos Gleissolos Háplicos e Neossolos Flúvicos, solos originados sobre materiais previamente intemperizados (Sedimentos Quaternários).

A medida que o intemperismo atua sobre os solos, estes guardam menos características de suas rochas de origem, dessa forma, solos muito intemperizados, como da ordem dos Latossolos, tendem a apresentar teores menores de metais pesados que aqueles com intemperismo incipiente, o que pode justificar os maiores conteúdos de metais encontrados nos Cambissolos Háplicos e Neossolos Litólicos.

Já os baixos teores de metais encontrados nos solos desenvolvidos sobre os sedimentos quaternários, pode ser explicado segundo Tiller (1989), pois solos desenvolvidos sobre materiais previamente intemperizados, tendem a conter menores teores de metais pesados, ele salienta que os sedimentos contêm todos os metais existentes nas rochas primárias, embora não necessariamente nas mesmas proporções.

3.6. CONCLUSÕES

- O uso de procedimentos geoestatísticos mostrou-se uma ferramenta útil para análise da distribuição e variabilidade espacial de metais pesados.
- A distribuição dos teores de metais pesados nos solos da Região Serrana do RJ é, espacialmente, dependente a uma distância de até 35 km em todas as direções.
- As interpretações dos mapas de distribuição dos teores naturais de metais indicam a influência da litologia, composição mineralógica da fração argila e do relevo nos solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.
- O transporte de partículas mais finas do solo, pela enxurrada, expõe os horizontes mais subsuperficiais. Estes apresentam teores mais elevados de Pb e Cu associados aos óxidos de Fe e Al, de menor solubilidade, nas partes mais altas e de maior declividade.
- Acumulação dos metais Zn, Ni e Co nas partes mais baixas do relevo está associada aos óxidos de Mn de maior solubilidade.

4. CAPÍTULO II

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA FERTILIDADE DO SOLO DA REGIÃO SERRANA DO RIO DE JANEIRO

4.1. RESUMO

Os solos com baixa influência antrópica ou sob vegetação natural apresentam uma ampla variação dos seus atributos químicos, resultante dos processos pedogenéticos envolvidos. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a variabilidade espacial dos atributos químicos e físicos do solo, por meio da geoestatística, em solos com baixa influência antrópica, localizados no Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. Foram feitas sessenta e duas amostragens de solos, nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm para determinação de: pH; CTC; V%; Corg; P, K⁺; Ca⁺²; Mg⁺²; Na⁺; Al³⁺; H+Al; areia; silte, e argila. Os dados foram submetidos às seguintes análises: estatística descritiva; correlação de Pearson; componentes principais; geoestatística e interpolação por krigagem. A análise do semivariograma relativo as variáveis estudadas mostrou dependência espacial para um alcance de: 20 km para Corg; 25 km para CTC, P e K⁺; 35 km para Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, V%, Al³⁺, H + Al, areia, silte e argila, e 45 km para pH. A isotropia foi constatada para todos estes casos. O atributo Na⁺ apresentou efeito pepita puro, o que indica que essa variável é independente, espacialmente, apresentando distribuição casual. Os modelos teóricos esférico (57,14%) e exponencial (42,85%) foram aqueles que representaram os melhores ajustes aos pontos dos semivariogramas experimentais. Ao se analisar as médias dos atributos nas duas profundidades obteve-se diferença não significativa pelo teste t de Student. Os atributos químicos e físicos do solo variaram, espacialmente, onde apresentaram de baixa a alta variabilidade para a área de estudo. Os atributos estudados apresentaram variabilidades elevadas (P, K, Ca, Mg, Al e SB); médias (H+Al, Na, Corg, CTC, areia, silte e argila), e baixas (pH). Com base nos mapas de distribuição espacial dos atributos; análises de CV; correlação, e análise de componentes principal, foi evidenciada a muito baixa fertilidade natural desses solos. Os resultados obtidos mostraram que, em pelo menos 70% da sua variabilidade espacial, os teores estavam compreendidos entre muito baixo e médio. Foram evidenciadas três fontes de influência na distribuição espacial da fertilidade natural: uma caracterizada pelo uso e ocupação do solo (mata e pastagem extensiva); o relevo, e uma outra associada ao material de origem. Esses fatores foram os principais responsáveis pela variabilidade natural da fertilidade. Em locais de maior altitude e declividade, com mata, foram observados teores mais elevados de: Al³⁺; H+Al; Corg, e CTC, enquanto nas áreas de pastagem natural, localizadas em área de menor altitude e declividade, os maiores teores de: P; K⁺; Ca⁺²; Mg⁺²; Ca+Mg; V%, e pH.

Palavras-chave: Variabilidade espacial. Geoestatística. Krigagem e fertilidade natural do solo.

4.2. ABSTRACT

Soils with low anthropic influence or under natural vegetation have a wide variation in their chemical attributes, resulting from the pedogenetic processes involved. The objective of this work was to evaluate the spatial variability of the chemical and physical attributes of the soil, through geostatistics, in soils with low anthropic influence, located in the mountainous region of the State of Rio de Janeiro. Sixty-two soil samples were taken, at depths of 0-20 cm and 0-40 cm to determine: pH; CTC; V%; Corg; P, K⁺; Ca⁺²; Mg⁺²; Na⁺; Al³⁺; H+Al; sand; silt, and clay. The data were submitted to the following analyzes: descriptive statistics; Pearson's correlation; main components; geostatistics, and kriging interpolation. The analysis of the semivariogram related to the variables studied (chemical and granulometric attributes) showed spatial dependence for a range of: 20 km for Corg; 25 km for CTC, P and K⁺; 35 km for Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, V%, Al³⁺, H+Al, sand, silt and clay, and 45 km for pH. Isotropy was found for all these cases. The Na⁺ attribute had a pure nugget effect, which indicates that this variable is spatially independent, with a casual distribution. The theoretical spherical (57.1%) and exponential (42.9%) models were those that represented the best adjustments to the points of the experimental semivariograms. When analyzing the means of the attributes at both depths, a non-significant difference was obtained by the Student's t test. The chemical and physical attributes of the soil varied, spatially, where they presented low to high variability for the study area. The studied attributes showed high variability (P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Al³⁺ and SB); medium (H+Al, Na⁺, Corg, CTC, sand, silt and clay), and low (pH). Based on maps of: spatial distribution of attributes; CV analysis; correlation, and principal component analysis, the very low natural fertility of these soils was evidenced. The results obtained showed that, in at least 70% of its spatial variability, the levels were between very low and medium. Three sources of influence on the spatial distribution of natural fertility were evidenced: one characterized by the use and occupation of the soil (forest and extensive pasture); the relief, and another associated with the source material. These factors were mainly responsible for the natural variability of fertility. In places of higher altitude and declivity, with forest, higher levels of: Al³⁺; H+Al; Corg, and CTC, while in areas of extensive pasture, located in an area of lower altitude and slope, the highest levels of: P; K⁺; Ca⁺²; Mg⁺²; Ca+Mg; V%, and pH.

Key words: Spatial variability. Geostatistics. Kriging and natural soil fertility.

4.3. INTRODUÇÃO

O estudo da variabilidade espacial de atributos químicos e físicos do solo tem sido importante nos últimos anos, principalmente, para avaliação da fertilidade dos solos associados ao uso das terras, a práticas agrícolas de manejo e na implementação de projetos de agricultura de precisão, onde estes fatores influenciam, diretamente, a variabilidade dos atributos do solo (BHATTI et al., 1991). Nos últimos anos, com o advento da agricultura de precisão, a otimização das aplicações de corretivos e fertilizantes tornou-se fundamental para sustentabilidade da produção agrícola, a rentabilidade do agronegócio e também na redução da degradação ambiental provocada pelo uso intensivo de agroquímicos (ROCHA E LAMPARELLI, 1998; SOUZA, MARQUES JÚNIOR E PEREIRA, 2004; SILVA et al., 2007). Vários trabalhos tem demonstrado que a contaminação de agroecossistemas por metais pesados está associado ao uso intensivo de agroquímicos, principalmente, fertilizantes, decorrente da alta quantidade aplicada por hectare, principalmente, em solos intemperizados (ATAFAR et al., 2010; SU, 2014; AL-WABEL et al., 2017; SHAO et al., 2018; ADIMALLA et al., 2019; HUANG et al., 2019; NIU et al., 2019).

Diversos autores ao estudarem atributos químicos e físicos do solo tem demonstrado que a variabilidade espacial destes não ocorre de forma aleatória, mas sim dependentes espacialmente (VIEIRA et al., 1983; OLIVEIRA et al., 1999; SOUZA et al., 1998; ALBUQUERQUE et al., 1996; CARVALHO et al., 2003; SILVA et al., 2003). No entanto, Silva e Chaves (2001) salientam que os atributos químicos apresentam maior variabilidade que as propriedades físicas. Diversos estudos realizados utilizando a ferramenta da análise geoestatística demostraram que os atributos químicos do solo apresentam dependência espacial (BEKELE E HUDNAL, 2006; MOTOMIYA et al., 2006; SOUZA et al., 2006, CAMPOS et al., 2007; CAVALCANTE et al., 2007; ZANÃO JÚNIOR et al., 2010; LIMA, SOUZA E SOUZA, 2013).

A ferramenta estatística recomendada e utilizada para estudo da variabilidade espacial é a geoestatística, cujo seu uso permite a interpretação dos dados baseada na estrutura da variabilidade natural dos atributos avaliados, levando em consideração a dependência espacial dentro do intervalo de amostragem (SILVA et al., 2003; ANDRIOTTI, 2003; SOUZA et al., 2009; SAMPAIO et al., 2010; AQUINO et al., 2014).

Bottega et al. (2013) salientam para o fato da caracterização da variabilidade espacial de atributos do solo pode ser realizada no campo por meio de amostragem e posterior análise de solo, no entanto exige muito tempo e apresenta um custo elevado. Além disso, não devemos desconsiderar a posição geográfica dos atributos na área de estudo. Corrêa et al. (2009) salientam que um dos erros mais comuns quando se estuda a variabilidade dos atributos do solo somente por meio da estatística descritiva é, simplesmente, assumir que essas observações são independentes entre si, justificando assim o uso dessa em conjunto com a geoestatística.

A geoestatística tem-se mostrado de grande utilidade na ciência do solo para caracterizar e estudar a variação espacial de seus atributos, pois permite estimar valores onde não foram realizadas coletas, assim como quantificar o grau de dependência espacial e descrever a variabilidade espacial das variáveis estudadas (MANZIONE et al., 2002; UCHÔA et al., 2011; SANTI et al., 2012).

Segundo Carvalho et al. (2003), a variabilidade espacial nos atributos do solo pode ser influenciada pelos seus fatores intrínsecos (fatores de formação) e pelos fatores extrínsecos, normalmente, relacionados com as práticas de manejo.

Como a proposta deste capítulo é avaliar a variabilidade da fertilidade natural, nos restringiremos a variabilidade causada pelos fatores intrínsecos do solo. Segundo Cambardella

et al. (1994), pode-se atribuir a esses fatores a forte dependência espacial nos atributos do solo.

Atualmente, o que se sabe é que numa paisagem natural (sem atividade ou baixa atividade antrópica), o solo apresenta variabilidade espacial e temporal de seus atributos, resultante da interação de processos que comandam os fatores responsáveis por sua formação, ou seja, a variabilidade natural do solo é resultado de processos pedogenéticos, onde a variação das características do solo está relacionada com fatores de sua formação: material de origem; relevo; clima; organismos, e tempo (JENNY et al., 1994).

Montezano et al. (2006), salientam para o fato dos processos de formação serem os responsáveis pela variabilidade espacial dos atributos químicos de solos sob vegetação natural. Assim, ao se estudar a fertilidade natural de solos em regiões montanhosas, como a Região Serrana do Rio de Janeiro, há a necessidade de se fazer um levantamento completo da mesma e caracterizar sua variabilidade espacial. Segundo Artur et al. (2014) o relevo é o fator de formação do solo responsável por alterar a umidade do solo, a intensidade de ocorrência dos processos de erosão e lixiviação, seu microclima e também o nível do lençol freático. Além disso, Marques Júnior e Lepsch (2000) e Wang et al. (2002) salientam para o fato de que pequenas variações de declividade já são suficientes para adicionar variabilidade.

Na literatura, são escassas as informações que tratam a respeito da variabilidade espacial de atributos químicos e físicos associada a solos com baixa influência antrópica ou sob vegetação natural. Essas informações serão muito úteis para a avaliação da degradação química de solos com exploração intensiva como na região em estudo.

Com base no exposto, objetivou-se com este estudo, avaliar a variabilidade espacial dos atributos químicos e físicos do solo, por meio da geoestatística, em solos com baixa influência antrópica, localizados na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1. Amostragem de solo e procedimentos analíticos

A área de estudo localiza-se na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, onde foram coletados 62 pontos amostrais, nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm. Sendo, 27,4% coletados em área de floresta e 72,6% em área de pastagem. Neste capítulo, foi utilizado a mesma área de estudo apresentada no Capítulo I, por esse motivo os critérios de seleção dos locais de amostragem, assim como a descrição da coleta das amostras de solo e procedimentos para determinação da fertilidade do solo e análise granulométrica, já foram descritos no capítulo mencionado.

Os pontos foram georreferenciados com a utilização de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650. As coordenadas geográficas, municípios, solo, geologia ou litologia e uso do solo estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados e coordenadas dos pontos selecionados na região serrana do estado do Rio de Janeiro.

ID	Coordenadas ¹		Município	Solo ²	Geologia	Vegetação
	X	Y				
S005	785637,25	7544512,05	Trajano de Moraes	LVA	Gnaisse	Pastagem
S010	798412,60	7556236,91	Trajano de Moraes	PVA	Gnaisse	Floresta
S011	800548,43	7563203,16	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S012	716618,82	7522932,04	Teresópolis	LVA	Granitos	Floresta
S015	739485,31	7569898,16	Carmo	LVA	Gnaisse	Pastagem
S016	718892,41	7523453,90	Teresópolis	CX	Granitos	Floresta
S023	743359,35	7553111,14	Sumidoro	PVA	Granitos	Floresta
S028	837851,78	7571846,91	Santa M ^a Madalena	LVA	Migmatitos	Pastagem
S040	712564,25	7547251,24	S. José do Vale do Rio Preto	CX	Gnaisse	Pastagem
S042	793193,10	7556692,22	Trajano de Moraes	PVA	Gnaisse	Pastagem
S053	824013,34	7559253,20	Santa M ^a Madalena	LVA	Migmatitos	Pastagem
S060	779940,78	7538597,26	Bom Jardim	LVA	Gnaisse	Pastagem
S066	766363,59	7545978,71	Bom Jardim	CX	Gnaisse	Floresta
S071	798552,02	7545175,92	Trajano de Moraes	CX	Migmatitos	Pastagem
S072	809070,38	7560555,45	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S076	741575,12	7537850,86	Nova Friburgo	CX	Granitos	Pastagem
S079	760418,18	7554610,08	Duas Barras	PV	Granitos	Floresta
S091	783517,79	7541466,22	Trajano de Moraes	LVA	Gnaisse	Pastagem
S092	749552,22	7572622,90	Carmo	PVA	Gnaisse	Pastagem
S098	772457,50	7576123,43	Cantagalo	LVA	Migmatitos	Pastagem
S119	801219,16	7549668,93	Trajano de Moraes	PVA	Gnaisse	Pastagem
S129	784397,65	7582978,14	Cantagalo	PV	Gnaisse	Pastagem
S130	770960,24	7591439,51	Cantagalo	PVA	Granulitos	Pastagem
S140	732703,32	7551500,36	Sumidoro	CX	Migmatitos	Pastagem
S146	831518,32	7573055,03	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem

Continua...

Continuação Tabela 7.

ID	Coordenadas ¹		Município	Solo ²	Geologia	Vegetação
	X	Y				
S147	820205,94	7567490,37	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem
S150	830895,95	7565257,18	Santa M ^a Madalena	LVA	Gnaisse	Pastagem
S151	785990,39	7563917,14	Macuco	PVA	Gnaisse	Floresta
S156	766161,30	7552297,80	Duas Barras	PV	Granitos	Pastagem
S157	814751,11	7573128,25	Santa M ^a Madalena	PV	Gnaisse	Pastagem
S158	801603,36	7553540,68	Trajano de Moraes	CX	Gnaisse	Floresta
S164	741430,87	7550774,53	Sumidoro	CX	Migmatitos	Pastagem
S168	761900,36	7538298,19	Nova Friburgo	PVA	Granitos	Floresta
S170	796007,71	7574593,16	S. Sebastião do Alto	PVA	Gnaisse	Pastagem
S174	748338,24	7574303,73	Carmo	LVA	Gnaisse	Pastagem
S182	783458,85	7543905,26	Trajano de Moraes	LVA	Gnaisse	Pastagem
S183	801386,23	7552990,69	Trajano de Moraes	PVA	Gnaisse	Pastagem
S184	762005,34	7538407,22	Nova Friburgo	PVA	Granitos	Floresta
S186	808455,80	7560612,05	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S188	774707,00	7539185,90	Bom Jardim	LVA	Gnaisse	Pastagem
S204	692835,76	7525809,17	Petrópolis	LVA	Migmatitos	Pastagem
S210	784670,38	7581555,42	Cantagalo	PV	Gnaisse	Pastagem
S211	770129,32	7542922,42	Bom Jardim	PVA	Gnaisse	Floresta
S219	747289,87	7553603,62	Sumidoro	CX	Migmatitos	Pastagem
S220	705899,16	7544457,61	S. José do Vale do Rio Preto	CX	Gnaisse	Pastagem
S236	794920,02	7560649,63	Trajano de Moraes	CX	Gnaisse	Floresta
S237	808370,46	7566820,62	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S243	738809,28	7548063,67	Sumidoro	CX	Granitos	Pastagem
S245	787954,94	7552688,70	Trajano de Moraes	LVA	Gnaisse	Pastagem
S248	805062,76	7564908,30	Santa M ^a Madalena	LVA	Gnaisse	Pastagem
S252	800959,56	7563084,49	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S255	745054,50	7536134,77	Nova Friburgo	CX	Granitos	Floresta
S261	773234,86	7567245,76	Cantagalo	PVA	Gnaisse	Floresta
S268	714915,64	7531352,34	Teresópolis	LVA	Granitos	Floresta
S272	760418,18	7554610,08	Duas Barras	PVA	Granitos	Floresta
S279	712448,16	7530955,53	Teresópolis	LVA	Migmatitos	Floresta
S281	741543,47	7549151,08	Sumidoro	PVA	Migmatitos	Pastagem
S284	801152,94	7556985,10	Trajano de Moraes	CX	Gnaisse	Pastagem
S286	756367,02	7578924,41	Carmo	PVA	Gnaisse	Pastagem
S289	804502,06	7564568,16	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem
S291	753623,61	7562254,93	Duas Barras	LVA	Gnaisse	Pastagem
S293	799203,81	7546271,78	Trajano de Moraes	LVA	Gnaisse	Pastagem

Os atributos químicos do solo avaliados foram: pH em H₂O (acidez ativa), fósforo assimilável (P); potássio trocável (K⁺), cálcio trocável (Ca²⁺), magnésio trocável (Mg²⁺), sódio trocável (Na⁺), alumínio trocável (Al³⁺), H+Al (acidez potencial), carbono orgânico (Corg), capacidade de troca catiônica (CTC) e Saturação por bases (V%).

4.4.2. Estatística descritiva e procedimentos geoestatísticos

Para cada atributo estudado, efetuou-se a análise descritiva clássica, com auxílio do software estatístico R, em que foram calculados a média, variância, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimo e máximo, assimetria e curtose.

Para testar a hipótese da normalidade dos dados, os mesmos foram submetidos ao teste de Shapiro e Wilk (1965) a 5%. Este é utilizado quando o tamanho da amostra é menor que 2.000 observações (SCHLOTZHAVER E LITTELL, 1999). Quando os dados não atenderam os pressupostos de normalidade, foram submetidos à transformação log.

Foram também realizadas análises de correlação de Pearson, teste de comparação de médias (teste de t “Student”), considerando um nível de significância de 5%.

Todos os procedimentos geoestatísticos descritos no Capítulo I foram utilizados neste capítulo com uso do software “R”.

A seleção dos modelos foi realizada com base no melhor coeficiente de determinação (r^2) e menor soma de quadrados do resíduo (SQR). Os modelos dos semivariogramas ajustados foram validados pela técnica de validação cruzada.

A visualização dos mapas finais dos atributos foram feitos no programa ArcGIS Desktop v.10.4.1, na projeção Universal Transversa de Mercator (UTM) e datum horizontal SIRGAS 2000, Zona 23S.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise descritiva para pH em H₂O, teores de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio e alumínio trocáveis, acidez potencial, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica, saturação por bases, areia, silte e argila são apresentados na Tabela 8.

Ao se analisar as médias dos atributos químicos e granulométricos nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm (Tabela 8) pelo teste t de “Student”, não foram encontradas diferenças significativas entre as médias, por esse motivo todas demais análises serão realizadas somente na profundidade 0-20 cm.

De acordo com os limites estabelecidos para os níveis de fertilidade do solo propostas pelo Manual de calagem e a adubação do Estado do Rio de Janeiro (FREIRE et al., 2013) e na recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes do estado de Minas Gerais - 5^a Aproximação (ALVAREZ et al., 1999). Os valores médios dos atributos químicos na camada de 0-20 cm apresentaram-se baixos para pH (Fortemente ácido, pH = 5,3), P (3,5 mg dm⁻³), V% (33,6%); médios para K⁺ (66,2 mg dm⁻³), Ca⁺² (1,4 cmol_c dm⁻³), Mg⁺² (0,6 cmol_c dm⁻³), Ca+Mg (2,1 cmol_c dm⁻³), CTC (6,7 cmol_c dm⁻³) e H+Al (4,5 cmol_c dm⁻³) e Corg (13,5 g kg⁻¹); e alto para Al⁺³ (0,6 cmol_c dm⁻³).

Tabela 8. Análise descritiva dos atributos químicos e granulométricos na profundidade de 0-0,20 m e 0,20-0,40 m.

Atributos ^(a)	Média	Mediana	Valores		Desvio Padrão	Variação (%)	Coeficiente		W ^(b)
			Mínimo	Máximo			Assimetria	Curtose	
Profundidade 0-20 cm									
pH _(H₂O)	5,3 ^{ns}	5,3	4,4	6,0	0,41	7,88	-0,149	-0,796	0,972
P (mg dm ⁻³)	3,5 ^{ns}	2,0	1,0	18,0	3,65	105,79	2,762	7,671	0,620
K ⁺ (mg dm ⁻³)	66,2 ^{ns}	50,0	5,0	252,0	50,78	76,75	1,948	4,112	0,800
Ca ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	1,4 ^{ns}	1,1	0,1	4,3	1,14	81,08	1,085	0,250	0,873
Mg ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	0,6 ^{ns}	0,5	0,1	2,5	0,50	77,98	1,374	2,553	0,876
Ca+Mg (cmol _c dm ⁻³)	2,0 ^{ns}	1,6	0,2	6,8	1,5	74,94%	1,028	0,605	0,908
Al ⁺³ (cmol _c dm ⁻³)	0,6 ^{ns}	0,4	0,0	2,7	0,64	105,96	1,140	0,766	0,858
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	4,5 ^{ns}	4,0	1,0	13,5	2,22	49,29	1,366	3,181	0,910
Na ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0 ^{ns}	0,0	0,0	0,1	0,01	53,95	0,953	0,094	0,829
Corg (g kg ⁻¹)	13,5 ^{ns}	12,9	6,0	23,5	4,21	31,29	0,598	0,001	0,954
CTC (cmol _c dm ⁻³)	6,7 ^{ns}	6,5	2,6	15,1	2,07	30,62	1,205	3,570	0,932
V (%) ³	33,6 ^{ns}	30,2	3,6	81,6	21,13	69,99	0,454	-0,827	0,932
Areia (g kg ⁻¹)	573,9 ^{ns}	601,0	262,0	820,0	136,75	23,83	-0,510	-0,441	0,956
Silte (g kg ⁻¹)	162,8 ^{ns}	150,5	33,0	365,0	69,53	42,70	1,195	1,359	0,896
Argila (g kg ⁻¹)	263,2 ^{ns}	232,5	105,0	514,0	107,05	40,67	0,706	-0,351	0,935
Profundidade 20-40 cm									
pH _(H₂O)	5,2	5,2	4,2	6,3	0,45	8,63	0,207	-0,146	0,980
P (mg dm ⁻³)	2,5	1,0	1,0	26,0	4,68	190,85	3,978	15,713	0,347
K ⁺ (mg dm ⁻³)	32,2	22,0	5,0	351,0	46,41	143,93	5,623	37,405	0,442
Ca ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	1,0	0,5	0,1	7,0	1,28	127,71	2,546	8,101	0,702
Mg ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	0,4	0,2	0,1	2,7	0,51	124,49	2,928	10,272	0,634
Ca+Mg (cmol _c dm ⁻³)	1,4	0,8	0,2	9,5	1,68	119,79	2,545	8,458	0,709
Al ⁺³ (cmol _c dm ⁻³)	0,8	0,7	0,0	2,4	0,65	84,12	0,582	-0,606	0,920
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	4,2	3,7	1,3	13,4	2,17	51,80	1,781	4,931	0,865

Continua...

Continuação da Tabela 8.

Atributos ^(a)	Média	Mediana	Valores		Desvio Padrão	Variação (%)	Coeficiente		W ^(b)
			Mínimo	Máximo			Assimetria	Curtose	
----- Profundidade 20-40 cm -----									
Na ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,1	0,01	58,06	1,237	1,675	0,828
Corg (g kg ⁻¹)	9,2	8,2	3,5	25,6	4,02	43,49	1,800	4,423	0,855
CTC (cmol _c dm ⁻³)	5,7	5,3	2,6	13,9	2,13	37,41	1,537	3,432	0,886
V (%) ³	25,5	17,0	2,7	89,0	22,00	86,18	1,537	3,432	0,886
Areia (g kg ⁻¹)	521,6	541,0	204,0	761,0	139,08	26,66	-0,193	-0,787	0,972
Silte (g kg ⁻¹)	167,0	149,0	77,0	406,0	64,01	38,34	1,778	3,973	0,847
Argila (g kg ⁻¹)	309,8	280,0	104,0	624,0	127,17	41,05	0,448	-0,602	0,964

^(a)pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³, H+Al, Na⁺, Corg, CTC e V são respectivamente potencial hidrogeniônico, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, acidez potencial, sódio, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e saturação por bases e; ^(b)teste de Shapiro e Wilk; ^{ns}diferença não-significativa a 5% de probabilidade pelo teste t.

Aproximadamente, 67% das amostras possuem entre 200 e 600 g kg⁻¹ de argila, a maior parte das amostras (97%) apresentam teores de areia entre 200 e 800 g kg⁻¹ e, em geral, as amostras apresentaram baixo teor de silte, das quais 13% continham menos de 100 g kg⁻¹ e 70% menos que 200 g kg⁻¹ (Tabela 9). Ao se considerar os teores médios desses constituintes (areia = 573,9 g kg⁻¹, silte = 162,8 g kg⁻¹ e argila = 263,2 g kg⁻¹), a classe de textura predominante irá variar entre franco-arenosa e franco-argilo-arenosa.

Tabela 9. Distribuição das amostras em função das faixas de concentração de areia, silte, argila no solo.

Intervalo g kg ⁻¹	Areia	Silte	Argila
	% de casos		
0 - 100	-	13	-
101 - 200	-	70	33
201 - 400	13	17	55
401 - 600	32	-	12
601 - 800	52	-	-
801 - 1000	3	-	-

Em geral, os valores apresentaram grande amplitude. O P apresentou teores que variaram entre 1,0 a 18,0 mg dm⁻³, isto é, em determinados locais, os teores de P foram considerados muito baixo, já em outros considerados médios. Para K⁺ os teores variaram desde 5,0 até 252,0 mg dm⁻³, ou seja, em determinadas localidades, os teores de K⁺ apresentaram grande variabilidade e foram considerados baixos, médios, altos e muito altos. Os teores de Ca+Mg também apresentaram grande variação (0,2 até 6,8 cmol_c dm⁻³), i.e., foram observados teores de Ca+Mg baixos, médios e altos. De forma similar, os teores de Al⁺³ trocável variaram desde 0,0 (nd) até 2,7 cmol_c dm⁻³, demonstrando, novamente, grande variação, i.e., os teores de Al⁺³ observados foram baixos, em outros altos e muito altos (considera-se nesse estudo valores superior a 1,0 cmol_c dm⁻³ como muito alto). E os teores de Corg variaram desde 6,0 até 23,0 g kg⁻¹, onde tem-se teores de considerados baixos, médios e outros altos. O mesmo foi observado para os demais atributos analisados.

Essa grande amplitude de valores revela os problemas que podem ocorrer quando se usa a média dos valores de atributos como base para a tomada de decisão, seja ela qual for. Suponha-se que seja necessária a realização de reflorestamento de determinada área de uma propriedade, em atendimento de um passivo ambiental, onde a realização do manejo da fertilidade desse solo, em alguns locais, a dose recomendada de fertilizantes ou corretivos estará subdimensionada; já em outros, será adequada e, também poderá haver aplicação excessiva de determinado fertilizante ou corretivo.

Observou-se o maior coeficiente de variação para o Al⁺³ e P (105,96% e 105,79%, respectivamente) e o menor para o pH (7,88%). Isso pode ser explicado segundo Davis et al. (1995), pelo fato do pH ser uma função logarítmica e, assim, apresenta, naturalmente, pequena variação. Segundo Frogbrook et al. (2002) valores elevados de CV podem ser considerados como os primeiros indicadores da existência de heterogeneidade nos dados. Estes resultados demonstram que existe uma grande variabilidade natural que são decorrentes de fatores como: material de origem, geomorfologia e tipo de solo, que será discutido com mais detalhes à seguir.

Warrick e Nielsen (1980) propuseram que a variabilidade de um atributo possa ser classificada segundo a magnitude de seu CV, onde pode ser classificado como: baixo (CV ≤ 12%); médio (12% < CV < 60%), e alto (CV ≥ 60%). Nesse sentido, observa-se que o atributo pH apresentou baixa variabilidade; os atributos H+Al, Na⁺, Corg, CTC, areia, silte e argila apresentaram média variabilidade; e os atributos P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³ e V% apresentaram alta variabilidade.

Os valores de média e mediana da maioria dos atributos químicos do solo na profundidade de 0-20 cm estão próximos, mostrando assim, a tendência para concentração de valores menores que a média, apesar de terem valores mínimos muito baixos e máximos muito altos, relativamente, as classes de fertilidade adotadas.

Os dados não apresentam distribuição simétrica, pois os coeficientes de assimetria e curtose não se encontram próximos a zero. Entretanto, os resultados referentes ao teste de normalidade de Shapiro e Wilk indicaram normalidade para a maioria dos atributos analisados, exceto para P, Al^{+3} e Na^+ . A normalidade dos dados não é um requisito obrigatório para a aplicação das técnicas de geoestatística, no entanto, não é prudente que a distribuição dos dados apresente caudas muito alongadas, onde medidas de tendência central são dominadas por valores atípicos na distribuição, comprometendo as estimativas da krigagem, as quais são baseadas nos valores médios (WARRICK E NIELSEN, 1980; ISAAKS E SRIVASTAVA, 1989; CAMBARDELLA et al., 1994).

Segundo Chaves e Farias (2009), mais importante que a normalidade dos dados é a ocorrência do efeito proporcional em que a média e a variância não sejam constantes na área de estudo. Estes resultados poderão ser ratificados pelas análises dos semivariogramas que serão discutidos a seguir.

4.5.1. Análise geoestatística

Os resultados da análise geoestatística (Tabela 10) mostraram que todas as variáveis analisadas apresentaram dependência espacial, apresentando patamares bem definidos, demonstrando que a média e a variância não são constantes na área de estudo, com exceção do atributo Na^+ trocável, que apresentou efeito pepita puro (EPP), não exibindo um patamar bem definido. Assim, indicando que essa variável é independente, espacialmente, apresentando distribuição casual.

Silva et al. (1989) salientam para o fato de que o espaçamento de amostragem usado pode ser maior que o necessário para revelar a dependência espacial, logo recomenda-se, diminuir a distância entre os pontos de amostragem para se detectar a dependência. Outros autores afirmam que o efeito pepita puro é de extrema importância, pois indica a variabilidade não explicada, podendo ser decorrente de erros de medidas ou microvariações não detectadas devido a amostragem utilizada (CAMBARDELLA et al., 1994; PAZ et al., 1995; SALVIANO et al., 1998).

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros dos semivariogramas ajustados aos modelos teóricos que melhor descrevem o comportamento da variabilidade espacial dos atributos estudados. São apresentados os seguintes parâmetros: efeito pepita (C_0), contribuição (C_1), patamar (C_0+C_1) alcance (a), coeficiente de determinação (r^2), soma dos quadrados dos resíduos (SQR), grau de dependência espacial (GDE) e grau de aleatoriedade (E).

Tabela 10. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas: efeito pepita (C_0), contribuição (C_1), patamar (C_0+C_1) alcance (a), coeficiente de determinação (r^2), soma dos quadrados dos resíduos (SQR), grau de dependência espacial (GDE) e grau de aleatoriedade (E).

Atributos ^(a)	Modelos	C_0	C_1	C_0+C_1	a (m)	r^2	SQR	GDE	E
pH	Exponencial	0,61	0,55	1,16	28000	0,71	0,024	52,59	0,53
P (mg dm ⁻³)	Esférico	0,60	0,76	1,36	16000	0,70	0,112	44,12	0,44
K^+ (mg dm ⁻³)	Esférico	0,64	0,42	1,06	16000	0,52	0,072	60,38	0,60

Continua...

Continuação da Tabela 10.

Atributos ^(a)	Modelos	C ₀	C ₁	C ₀ +C ₁	a (m)	r ²	SQR	GDE	E
Ca ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,50	0,52	1,02	17000	0,78	0,017	49,02	0,49
Mg ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,45	0,60	1,05	15000	0,69	0,057	42,86	0,43
Ca+Mg (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,55	0,42	0,97	15780	0,75	0,013	56,70	0,56
Al ⁺³ (cmol _c dm ⁻³)	Esférico	0,42	0,51	0,93	16400	0,65	0,050	45,16	0,45
H +Al (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,40	0,45	0,85	18000	0,75	0,038	47,06	0,47
Corg (g kg ⁻¹)	Esférico	0,64	0,51	1,15	8700	0,70	0,091	55,65	0,56
CTC (cmol _c dm ⁻³)	Esférico	0,43	0,71	1,14	17000	0,64	0,179	37,72	0,38
V (%)	Esférico	0,60	0,40	1,00	30000	0,81	0,019	60,00	0,60
Areia (g kg ⁻¹)	Exponencial	0,34	0,75	1,09	17500	0,85	0,034	31,19	0,31
Silte (g kg ⁻¹)	Esférico	0,39	0,48	0,87	16200	0,86	0,014	44,83	0,45
Argila (g kg ⁻¹)	Esférico	0,58	0,52	1,10	19000	0,75	0,040	52,73	0,53

^(a)pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³, H+Al, Corg, CTC e V são respectivamente potencial hidrogeniônico, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, acidez potencial, sódio, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e saturação por bases.

Observa-se que, para esse estudo, os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos semivariogramas (Figuras 18, 19 e 20), com base no menor valor da soma de quadrado dos resíduos (SQR) e no maior valor do coeficiente de determinação (r²) foram exponencial e esférico. McBratney e Webster (1986) ao estudarem modelos de ajuste do semivariograma para as propriedades do solo, relataram que os modelos esférico e exponencial são os mais, frequentemente, encontrados, o que corrobora com os dados encontrados nesse trabalho, onde 57,14% dos modelos ajustados são esféricos e 42,85% exponencial. O modelo esférico é o mais utilizado em trabalhos relacionados a ciência do solo segundo vários autores (VIEIRA, 1997; SOUZA et al., 2001; CARVALHO et al., 2002).

Diversos autores (OLIVEIRA et al., 1999; ARAÚJO, 2002; CARVALHO et al., 2003; SOUZA et al., 2003; SOUZA et al., 2004b; MONTOMIYA et al., 2011; DALCHIAVON et al., 2012 e ZONTA et al., 2014) estudando a variabilidade espacial de atributos químicos do solo obtiveram resultados semelhantes aos encontrados nesse estudo, onde o modelo que se ajustou com maior frequência aos atributos foi o esférico, juntamente, com o exponencial.

A análise do GDE (Tabela 10) mostrou que todas as variáveis estudadas apresentaram dependência espacial moderada na profundidade em estudo, concordando com resultados obtidos em outros estudos referentes a variabilidade espacial de atributos químicos e granulométricos (SALVIANO et al., 1998; ARAÚJO, 2002; SOUZA et al., 2003).

Os valores de grau de aleatoriedade (E) (GUERRA, 1988) (Tabela 10) variaram de 0,31 a 0,64. Cabe salientar que o grau de dependência espacial vai de encontro com o grau de aleatoriedade, o que demonstra que quando foi obtido um moderado grau de dependência espacial, o grau de aleatoriedade foi também moderado.

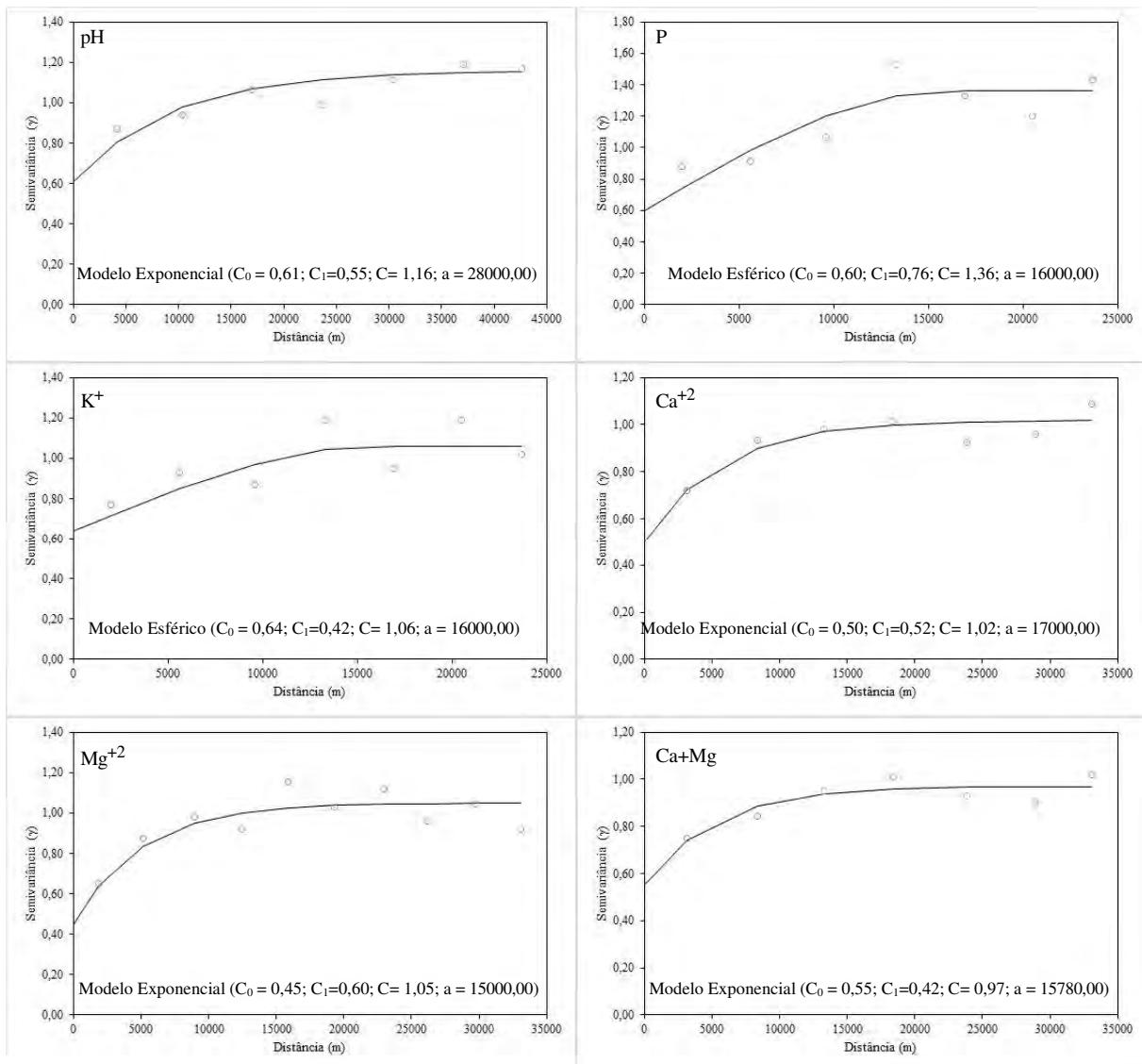


Figura 18. Semivariogramas das variáveis químicas: pH, fósforo ($mg\ dm^{-3}$), potássio ($mg\ dm^{-3}$), cálcio ($cmolc\ dm^{-3}$), magnésio ($cmolc\ dm^{-3}$) e cálcio mais magnésio ($cmolc\ dm^{-3}$), na profundidade de 0-20 cm.

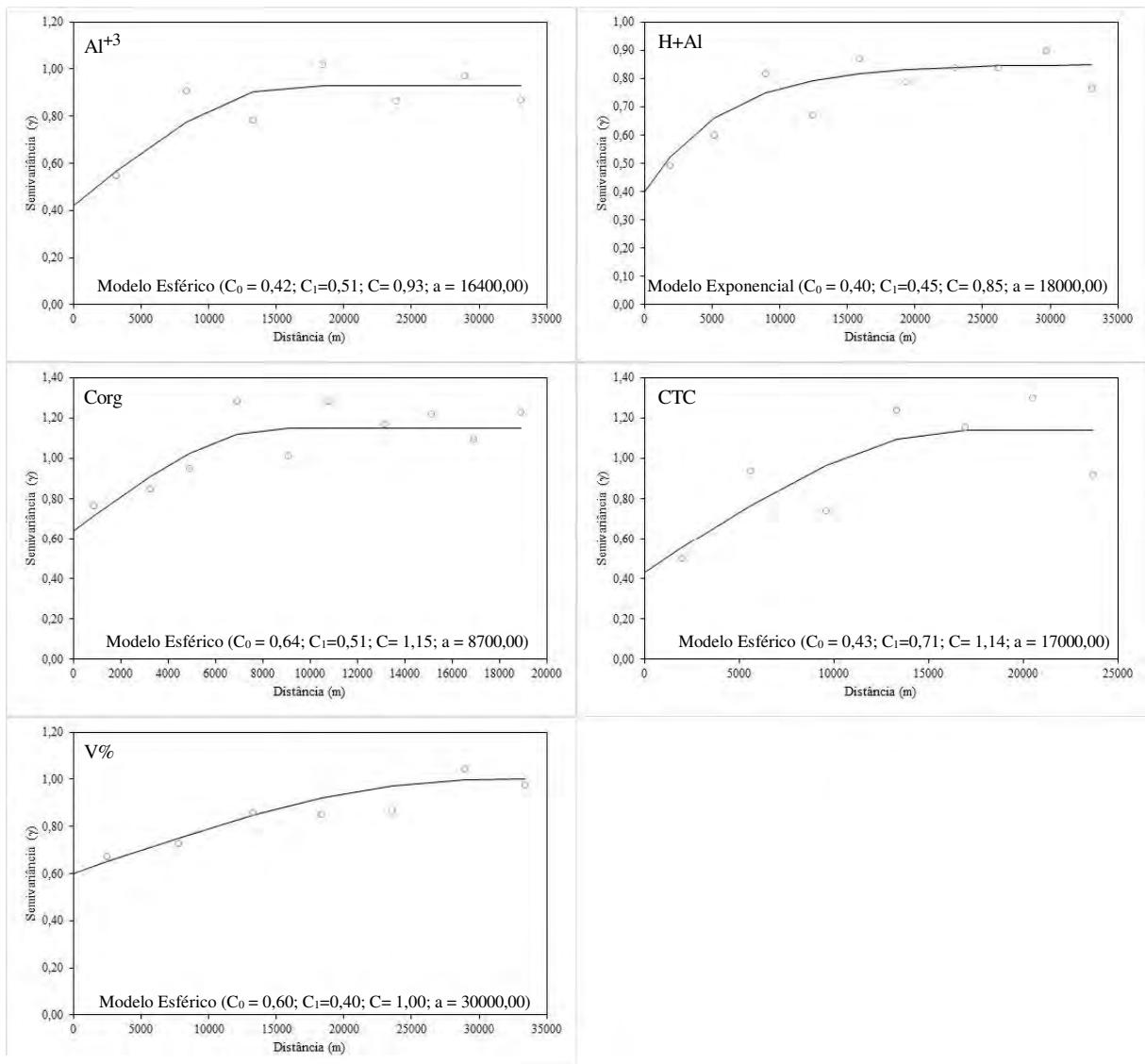


Figura 19. Semivariogramas das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.

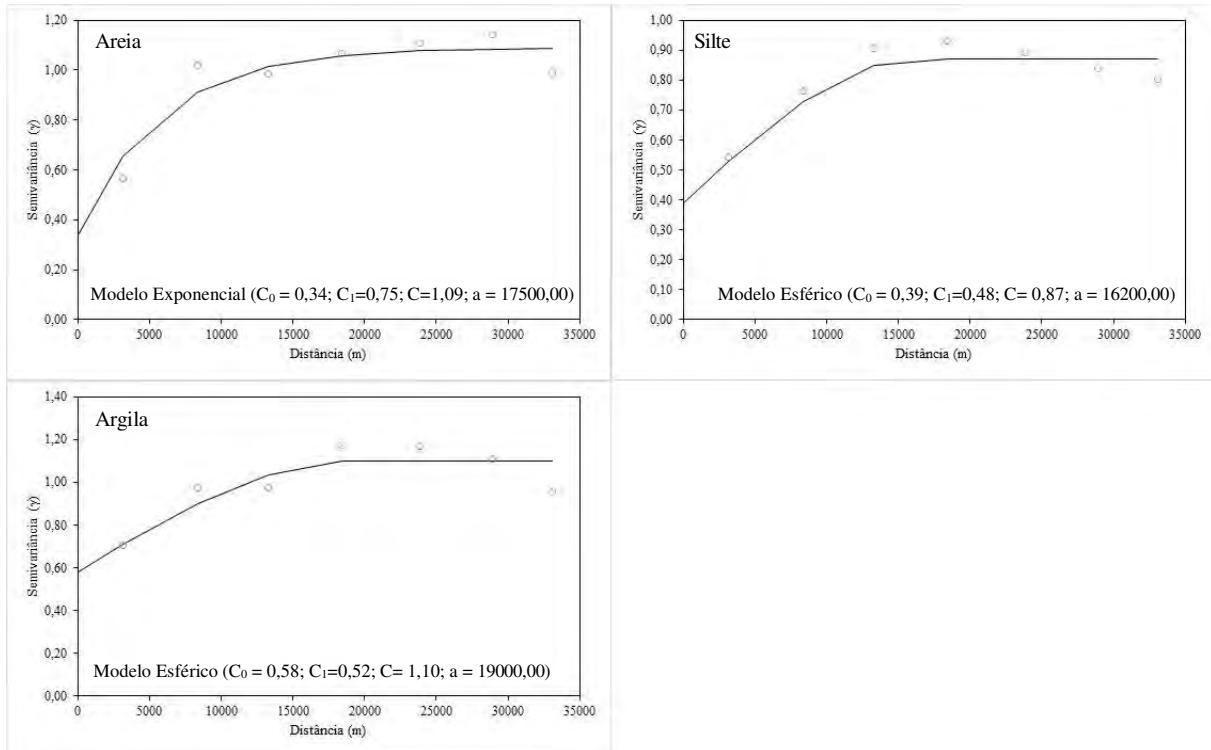


Figura 20. Semivariogramas das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.

Com a finalidade de avaliar qual melhor modelo que representou o ajuste, assim como tamanho da vizinhança que proporcionou a melhor malha de krigagem foi realizada a validação cruzada (VC) como critério de comparação (Tabela 11, Figuras 21, 22 e 23). Posteriormente, foram calculados: o erro médio quadrático (RMSE - Root Mean Square Error); o desvio das médias (MBE - Mean Bias Error); o coeficiente de determinação (r^2), e o coeficiente de correlação de Pearson (r).

Verifica-se na Tabela 11, que apenas os valores de K^+ , areia, silte e argila se distanciam de zero. Estes resultados, possivelmente, são devido à natureza dos dados estudados, corroborando com os apresentados na Tabela 8, onde tem-se valores de média, valores máximo e desvio padrão elevados para esses elementos.

A desvantagem da utilização do RMSE é que bastam alguns poucos valores discrepantes para que ocorra aumento significativo em sua magnitude (STONE, 1993), que é o caso dos dados de K^+ , areia, silte e argila, como discutido anteriormente.

Tabela 11. Resultados da validação cruzada (VC): desvio das médias (MBE), raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (r^2), coeficiente de correlação de Pearson (r).

Parâmetros	pH	Atributos ^(a)												
		P mg dm ⁻³	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Ca+Mg cmolc dm ⁻³	Al ⁺³	H+Al	CTC	V %	Corg	Areia g kg ⁻¹	Silte	Argila
MBE	0,0	-0,1	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	1,2	0,2	4,5	1,5	-6,3
RMSE	0,2	1,7	27,0	0,6	0,2	1,0	0,4	1,6	0,9	6,8	1,9	35,3	35,1	62,2
r^2	0,77	0,83	0,73	0,89	0,97	0,81	0,76	0,75	0,83	0,85	0,83	0,94	0,84	0,76
r	0,88	0,91	0,86	0,94	0,98	0,90	0,87	0,87	0,91	0,92	0,91	0,97	0,92	0,87

^(a)pH, P, K, Ca, Mg, Al, H+Al, Corg, SB e CTC são respectivamente potencial hidrogeniônico, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, acidez potencial, sódio, carbono orgânico, soma de bases e capacidade de troca catiônica.

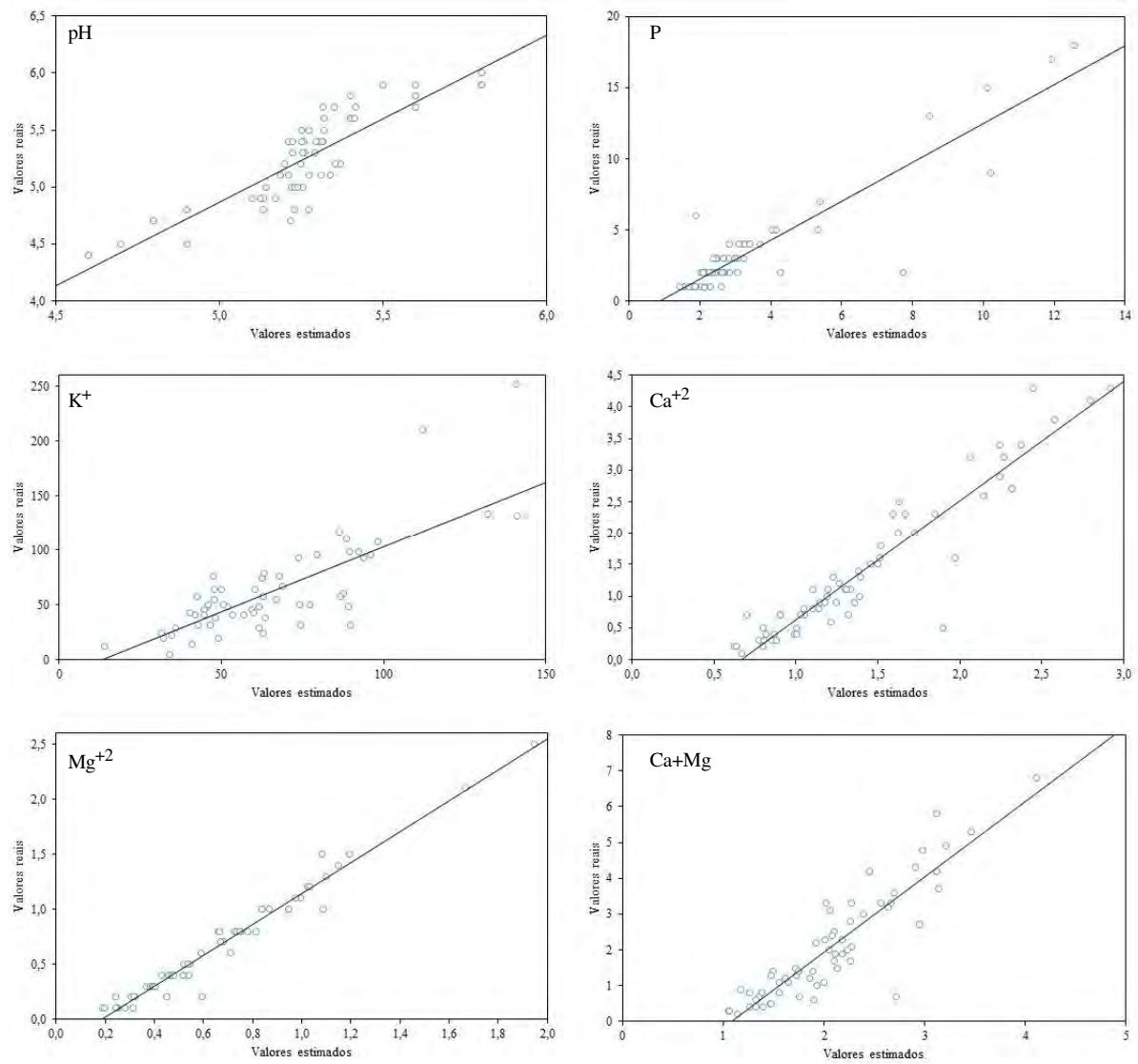


Figura 21. Validação cruzada das variáveis químicas: pH, fósforo ($mg\ dm^{-3}$), potássio ($mg\ dm^{-3}$), cálcio ($cmolc\ dm^{-3}$), magnésio ($cmolc\ dm^{-3}$) e cálcio mais magnésio ($cmolc\ dm^{-3}$), na profundidade de 0-20 cm.

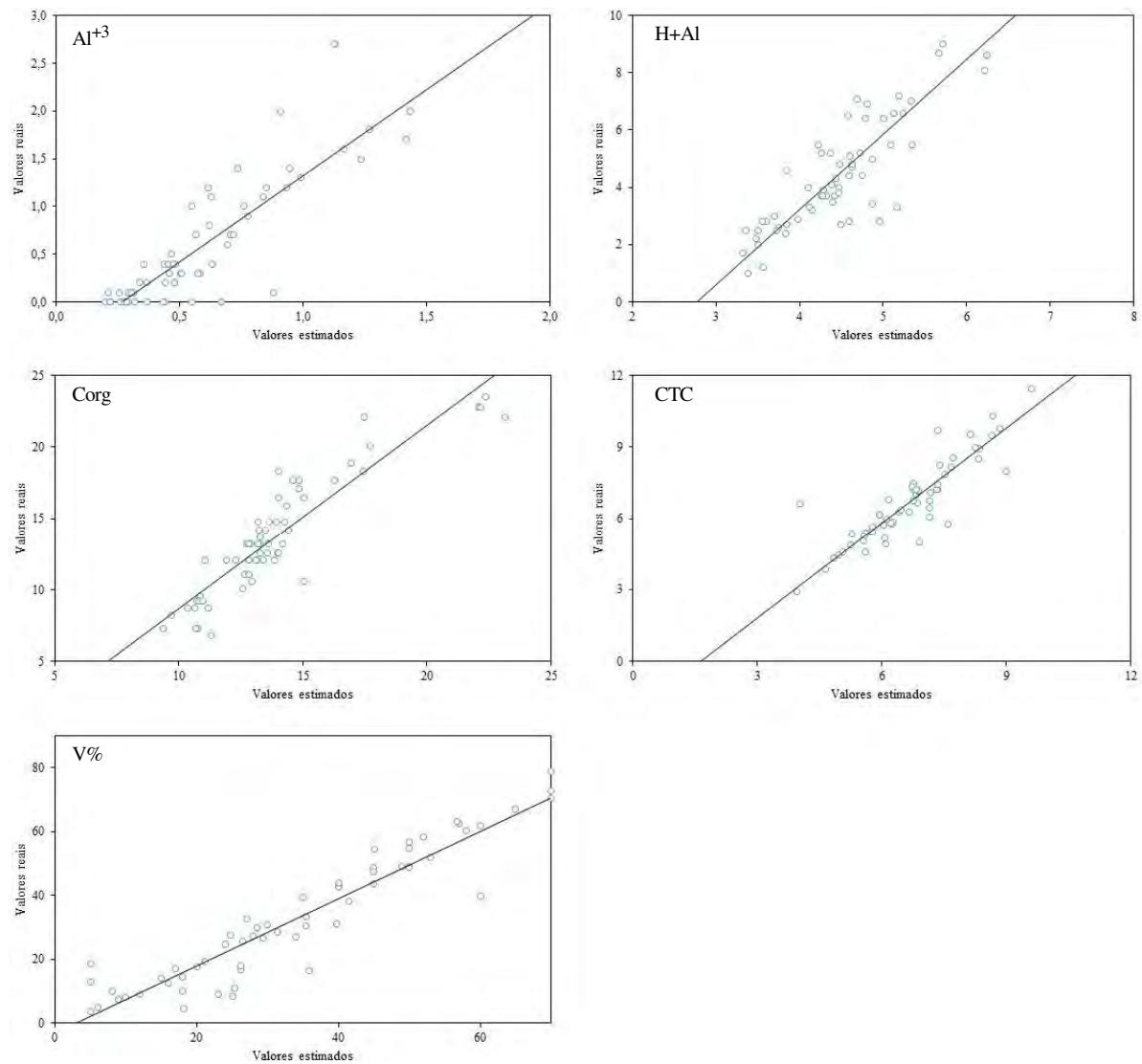


Figura 22. Validação cruzada das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.

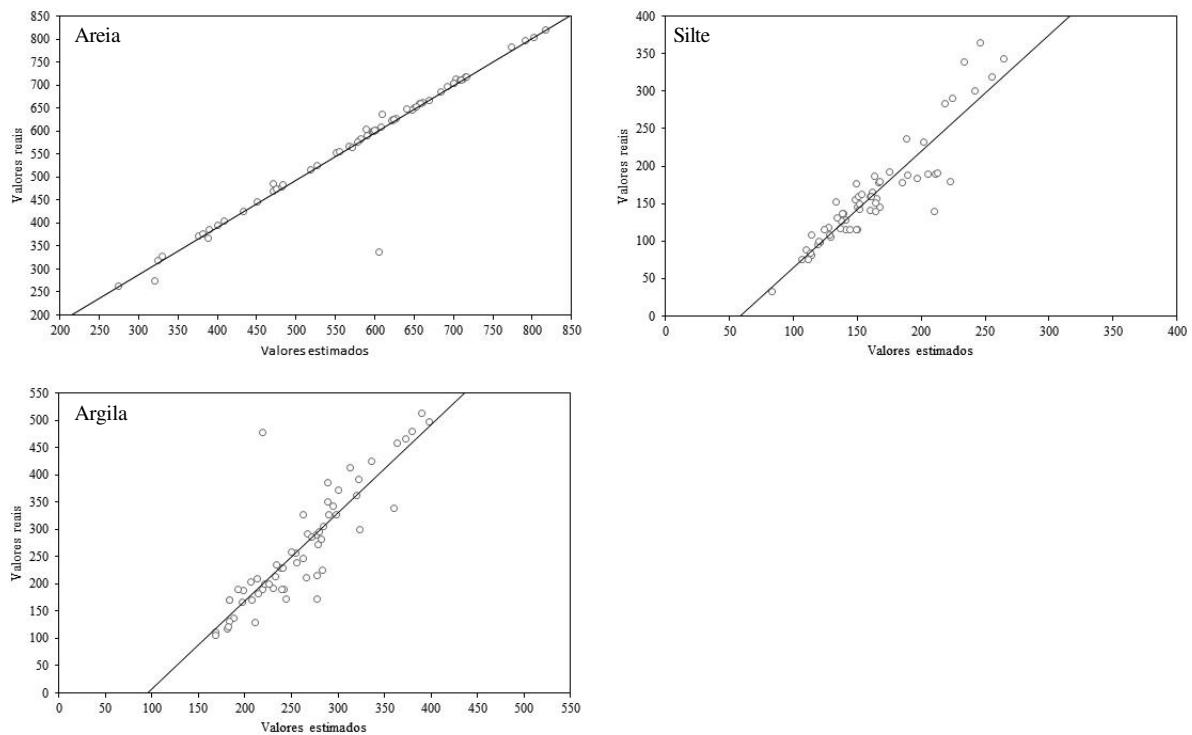


Figura 23. Validação cruzada das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.

Com relação aos resultados obtidos da VC (Tabela 11) verifica-se que o r^2 apresentou valores compreendidos entre 0,73 a 0,97, indicando um bom ajuste para os modelos. Estes resultados são ratificados pelos valores de r (0,86 a 0,98), sendo que todas as predições apresentaram uma alta correlação positiva entre os valores medidos e os valores estimados, indicando que a melhor escolha do modelo propiciará resultados mais confiáveis, apresentando mapas que representarão melhor os dados reais.

4.5.2. Variabilidade dos atributos de fertilidade natural e textura do solo

Foram analisadas as relações existentes, a partir dos resultados de correlação de Pearson (Tabela 12), entre os atributos químicos e a textura do solo e destes elementos com variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica), para níveis de significância de 1% e 5%. O entendimento dessas relações contribuirá para avaliação das alterações ocorridas nos atributos químicos do solo decorrentes do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, em agroecossistemas de montanha em Nova Friburgo - RJ.

Tabela 12. Coeficientes de correlação de Pearson entre os atributos químicos (pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, Al⁺³, H+Al, Corg, V%, CTC), atributos granulométricos (areia, silte e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica - TWI).

	pH	P	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Ca+Mg	Al ⁺³	H+Al	Corg	V%	CTC	Areia	Silte	Argila
pH	1													
P	0,26*	1												
K ⁺	0,43**	0,53**	1											
Ca ⁺²	0,64**	0,46**	0,36**	1										
Mg ⁺²	0,54**	0,45**	0,54**	0,69**	1									
Ca+Mg	0,65**	0,50**	0,48**	0,95**	0,87**	1								
Al ⁺³	-0,65**	0,04	-0,35*	-0,59**	-0,54**	-0,62**	1							
H+Al	-0,60*	0,03	-0,09	-0,45*	-0,44**	-0,48**	0,71**	1						
Corg	-0,19**	0,19**	0,00	0,15	-0,11	0,07	0,28**	0,57**	1					
V%	0,68**	0,56**	0,57**	0,93*	0,80*	0,96*	-0,59**	-0,48**	0,06	1				
CTC	-0,09*	0,46*	0,35**	0,26*	0,22*	0,27*	0,29*	0,68**	0,67**	0,27*	1			
Areia	0,14	-0,21	-0,08	0,10	-0,02	0,05	-0,31*	-0,41**	-0,40**	0,02	-0,47*	1		
Silte	0,16	0,37*	0,28*	0,19*	0,32*	0,26*	-0,10	0,02	0,18	0,32*	0,25*	-0,60*	1	
Argila	-0,33**	0,12	-0,10	-0,23*	-0,19*	-0,23*	0,54*	0,56*	0,46*	-0,23*	0,47*	-0,82*	0,18	1
Elevação	-0,28**	0,04	0,10	-0,18*	-0,37*	-0,27*	0,31*	0,63*	0,60*	-0,25*	0,40*	-0,12	-0,08	0,22*
Declividade	0,23*	0,23*	0,21*	0,08	0,17	0,14	-0,22*	-0,10	-0,07	0,11	-0,02	-0,01	-0,10	-0,09
TWI	-0,04	0,05	0,01	-0,09	-0,03	-0,08	0,04	-0,01	-0,05	-0,06	-0,05	0,06	0,00	-0,01

*Correlação é significante em nível de 5%; ** Correlação é significante em nível de 1%.

De uma maneira geral, os atributos químicos apresentaram correlações elevadas e significativas entre si, possivelmente, devido à influência do material de origem. Foram observadas correlações significativas entre pH e CTC com todos os atributos químicos estudados.

O pH apresentou correlação significativa e positiva com os teores de P (0,26*), K⁺ (0,43**), Ca⁺² (0,64**), Mg⁺² (0,54**), Ca+Mg (0,65**) e correlação significativa negativa com Al⁺³ (-0,65**), H+Al (-0,60*), Corg (-0,19**) e Argila (-0,33**). Esses resultados indicam que solos com valores de pH mais elevados, em condições naturais, apresentam uma maior disponibilidade desses macronutrientes. Enquanto que o aumento dos teores de Al⁺³, H+Al, Corg nos solos, acarreta a elevação da acidez potencial do solo e consequente redução nos valores de pH (acidez ativa). Com aumento da acidez do solo, ocorre a liberação de Al⁺³ pela sua hidrólise, liberando íons H⁺ para a solução do solo.

A CTC apresentou correlação positiva com P (0,46*), K⁺ (0,35**), Ca⁺² (0,26*), Mg⁺² (0,22*), Ca+Mg (0,27*), Al⁺³ (0,29*), H+Al (0,68**), Corg (0,67**) e V% (0,27*). Como a CTC é a medida do poder de adsorção não específica de cátions do solo, i.e., é a quantidade de cátions que um solo é capaz de reter por unidade, por atração eletrostática.

Ainda foram observadas correlações significativas de P com exceção de Al⁺³ e H+Al; de K⁺ com exceção de H+Al e Corg; de Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg e V% com exceção de Corg; Al⁺³ com exceção de P; H+Al com exceção de P e K⁺; Corg com exceção de K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg e V%.

Observou-se correlação significativa e positiva de silte com P (0,37*), K⁺ (0,28*), Ca⁺² (0,19*), Mg⁺² (0,32*), Ca+Mg (0,26*), V% (0,32*) e CTC (0,25*). Indicando uma influência do material de origem dos solos da área de estudo, principalmente, dos Cambissolos Háplicos, que em geral estão associados aos Argissolos e aos Latossolos Vermelho-Amarelos, diferenciam-se dos Argissolos pela ausência de gradiente textural e dos Latossolos pela menos espessura do horizonte B incipiente e pela presença de micas e feldspatos ou fragmentos de rocha alterada no perfil do solo (ANJOS E PEREIRA, 2013).

A argila apresentou correlação significativa e negativa de com pH (-0,33**), Ca⁺² (-0,23*), Mg⁺² (-0,19*), Ca+Mg (-0,23*) e V% (-0,23*). Ainda foram observadas correlação significativa e positiva de argila com Al⁺³ (0,54*), H+Al (0,56*), Corg (0,46*) e CTC (0,47*) e também correlação significativa e negativa de areia com Al⁺³ (-0,31*), H+Al (-0,41*), Corg (-0,40*) e CTC (-0,47*), o que indica que os solos em condições naturais, quanto maior o conteúdo de argila e Corg maior a acidez do solo. Esses resultados, demonstram, claramente, que a alta acidez natural dos solos da região serrana estão, intimamente associados aos teores de Corg e argila.

Também foram observadas correlação significativa e positiva entre a elevação com: Al⁺³ (0,31*); H+Al (0,63*); Corg (0,60*); CTC (0,40*), e argila (0,22*), indicando que esses solos com textura mais argilosa e com teores mais elevados de Corg, Al⁺³, H+Al, e CTC, estão localizados nas partes mais altas da área, estando relacionados as áreas de matas. Entretanto, nas áreas com menores cotas altimétricas tem-se teores mais elevados de bases e pH.

Para avaliar as relações existentes entre os atributos químicos e a textura do solo e destes elementos com variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica) realizou-se Análise de Componentes Principais (ACP) (Figura 24).

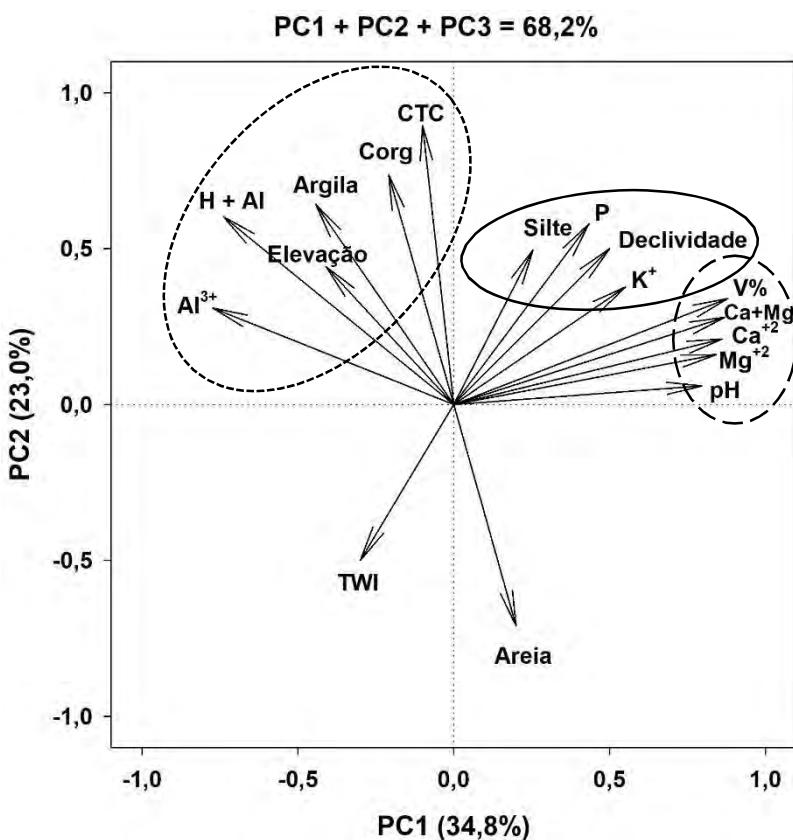


Figura 24. Componente principal entre atributos químicos (pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, Al⁺³, H+Al, Corg, CTC e V%), atributos granulométricos (areia, silte e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica – TWI).

Na ACP, foram extraídos três componentes: CP1; CP2, e CP3, explicando em conjunto 68,2% da variabilidade total dos dados. A primeira componente principal (CP1) explica 34,8% da variabilidade total dos dados, apresentando uma relação estreita e positiva entre pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, V%, silte e declividade, atributos estes relacionados à fertilidade do solo. A segunda componente principal (CP2), também relacionado à fertilidade e atributos físicos, explica 23,0% da variabilidade total dos dados, apresentando relação com o Corg, CTC, areia, silte e argila, Al e H+Al sendo, portanto, relacionado à matéria orgânica e acidez tóxica e potencial. A terceira componente principal (CP3) explica 10,4% da variabilidade total dos dados, apresentando relação com a elevação, declividade e TWI, sendo, portanto, relacionados à geomorfologia da área.

Os resultados da ACP demonstram uma relação estreita entre Al⁺³, H+Al, argila, Corg e CTC com elevação. Estas relações ratificam os resultados obtidos na correlação, demonstrando que nas partes mais elevadas tem uma maior acidez relacionada aos teores mais elevados de argila, Corg e cobertura vegetal com mata. Entretanto, nos pontos de menor elevação e maior declividade verifica-se teores mais elevados de P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², associados a menores teores de argila e Corg e cobertura vegetal com pastagens. Segundo Marchiori Júnior e Melo (2000), os solos sob vegetação natural de pastagens têm frequentemente mostrado alterações nas propriedades biológicas, químicas e físicas, dependentes das condições do solo, do clima e relevo quando comparadas a áreas de mata.

Em relação ao Corg, os resultados indicam uma associação estreita com a elevação indicando a influência da elevação no acúmulo dos teores de matéria orgânica nos solos nas partes mais altas da área de estudo, principalmente, em solos com textura argilosa. Nas cotas de maior elevação os teores mais elevados poderão também estar relacionados com as

temperaturas mais baixas influenciando na velocidade de decomposição da matéria orgânica e consequente acumulação. Isso ocorre por que em ambientes altimontanos atividade microbiana é menor. Somado a esse fato tem-se nesses ambientes a presença de mata, condicionando maior acúmulo de serapilheira, formada pela deposição dos restos de plantas e acúmulo de material orgânico vivo em diferentes estágios de decomposição que reveste essas matas.

Ao se analisar o mapa de uso e ocupação do solo da área de estudo (Figura 25) é possível observar que a área possui sete unidades de mapeamento, sendo: mata, pastagem, culturas temporárias (olerícolas e florícolas), culturas permanentes (frutícolas), cidades, área de mineração e águas. Do ponto de vista do tema cobertura e uso da terra é possível perceber a predominância de áreas de pastagens e áreas de mata na Região Serrana do Rio de Janeiro. Onde essas últimas correspondem juntas por 70% da área coberta, 40,2% e 30,1%, respectivamente. Seguidos por 14% de área agrícola e 10% de área urbana. Todos os pontos amostrados foram feitos em área não antrópica, sendo 27,4% coletados em área de floresta e 72,6% em área pastagem. Comparando com mapa de elevação (Figura 15), tem que as áreas de mata estão predominantemente nas partes mais altas da área, enquanto que as áreas de pastagens têm ocorrência predominante nas partes mais baixas do relevo.

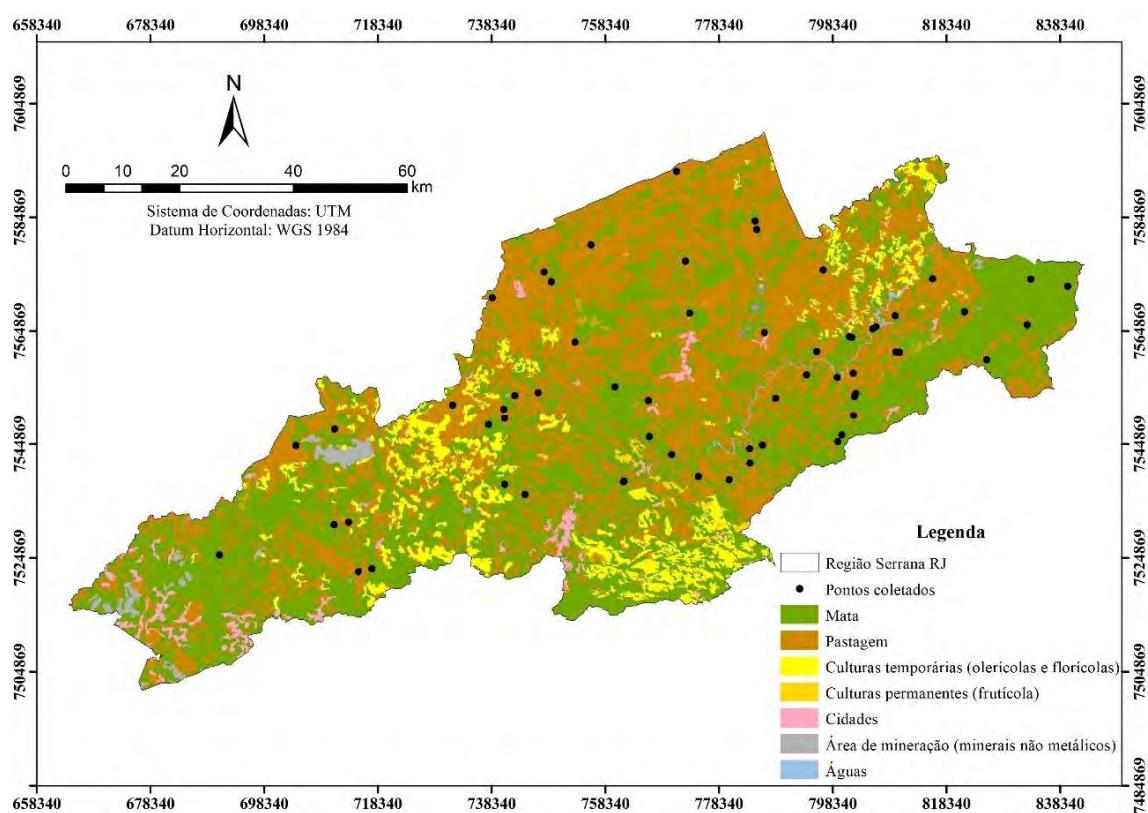


Figura 25. Mapa de Uso e Ocupação do Solo da Região Serrana do Rio de Janeiro. Adaptado de IBGE (2016).

A seguir serão apresentados os mapas de krigagem para os atributos: pH; P; K⁺; Ca⁺²; Mg⁺², e Ca+Mg (Figura 26) e para: Al⁺³; H+Al; Corg; CTC, e V% (Figura 27). Os mapas de krigagem foram elaborados de acordo com as classes de fertilidade do solo recomendadas por Freire et al. (2013) e Alvarez et al. (1999). Segundo Zanão Júnior et al. (2010), este critério é mais coerente do que fazê-los conforme as classes sugeridas pelos programas que geram os mapas.

Foram analisadas as relações existentes entre os mapas de variabilidade espacial através da distribuição natural dos atributos avaliados, cujo seu uso permite a interpretação dos dados baseada na estrutura da dependência espacial.

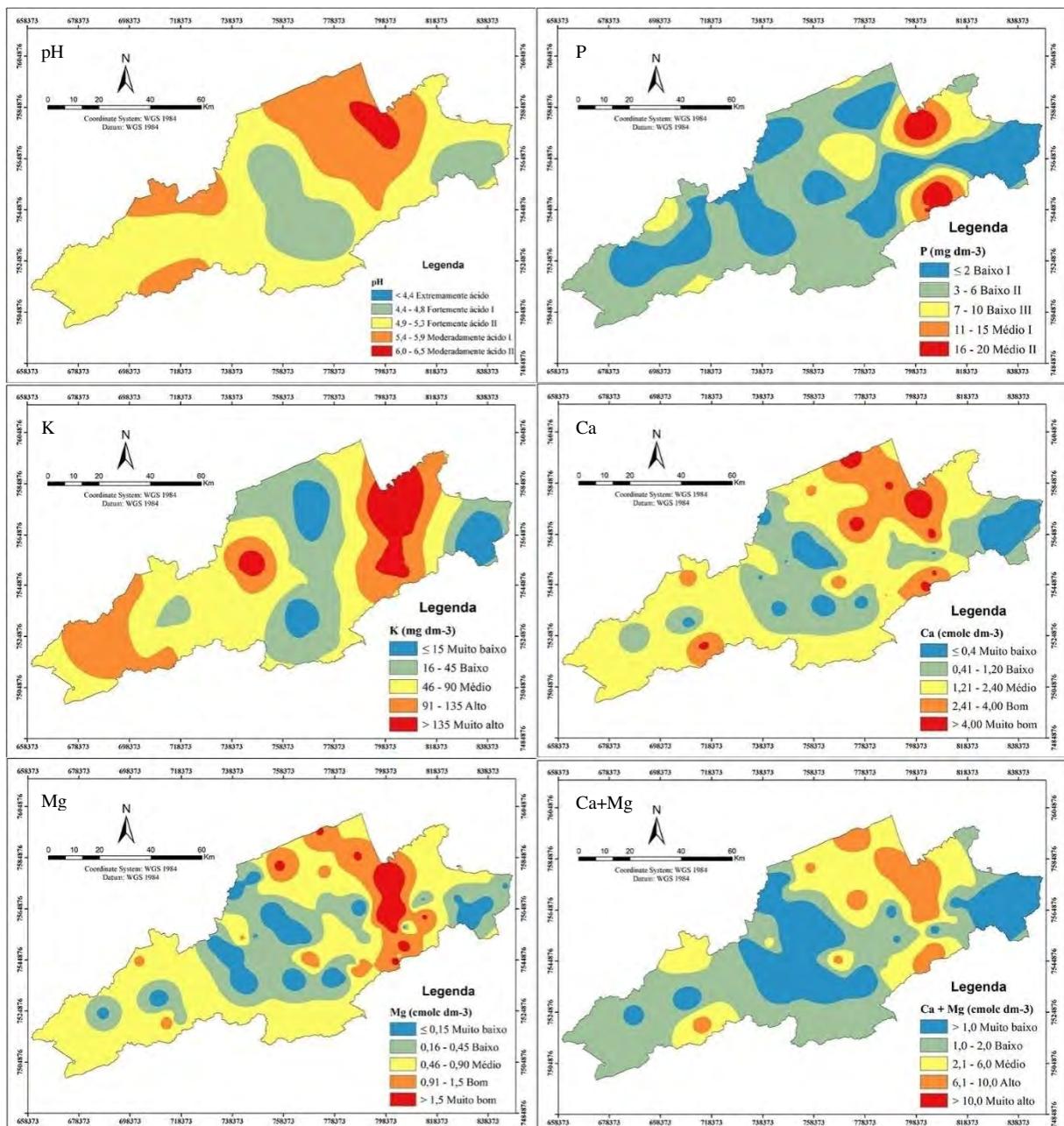


Figura 26. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm⁻³), potássio (mg dm⁻³), cálcio (cmolc dm⁻³), magnésio (cmolc dm⁻³), cálcio mais magnésio (cmolc dm⁻³) na profundidade de 0-20 cm.

Observando o mapa de pH (Figura 26), os valores podem ser classificados como fortemente ácido e moderadamente ácido, segundo Freire et al. (2013). No entanto, no mapa foi adotado 5 faixas: extremamente ácido (< 4,4); fortemente ácido I (4,4 - 4,8); fortemente ácido II (4,9 - 5,3); moderadamente ácido I (5,4 - 5,9), e moderadamente ácido II (6,0 - 6,5). Optou-se por adaptar a escala, pois os valores de pH estão compreendidos no intervalo de 4,4 - 6,0.

A variabilidade espacial de pH (Figura 28) é composta por 17,9% da área classificado como fortemente ácido I; 52,0% como fortemente ácido II; 27,6% como moderadamente ácido I; e 2,5% como moderadamente ácido II.

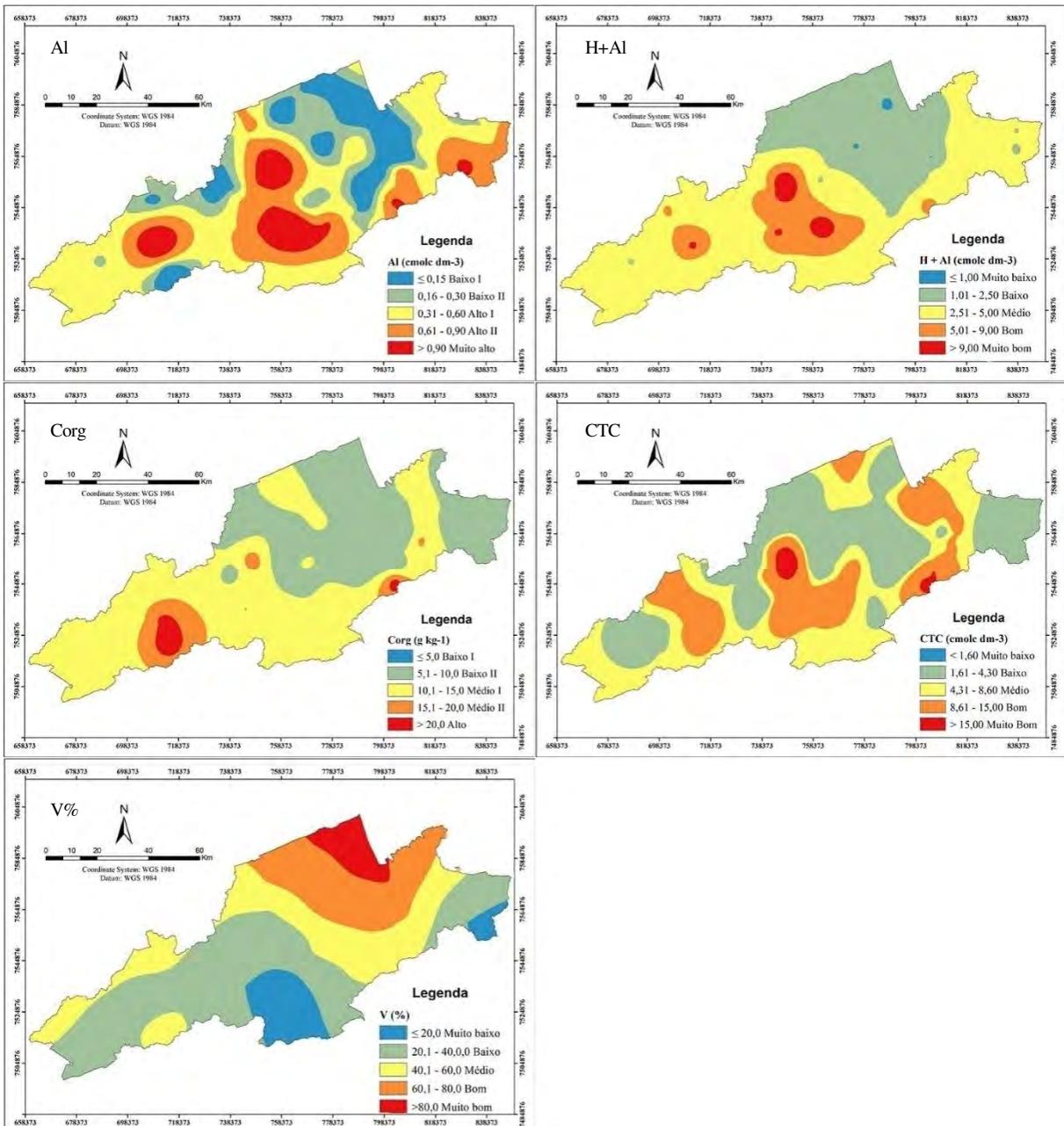


Figura 27. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: alumínio (cmol_c dm⁻³), acidez potencial (cmol_c dm⁻³), carbono orgânico (g kg⁻¹), capacidade de troca catiônica (cmol_c dm⁻³) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.

Observando o mapa de Ca⁺ (Figura 26) verifica-se que os valores podem ser classificados como muito baixo, baixo, médio, bom e muito bom, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de Ca⁺ estão compreendidos no intervalo de 0,1 - 4,3 cmol_c dm⁻³. A variabilidade espacial de Ca⁺ (Figura 28), em ordem de importância, é composta por 8,0% da área classificado como muito baixo ($\leq 0,4$ cmol_c dm⁻³); 25,5 % como baixo (0,41 - 1,20 cmol_c dm⁻³); 49,4% como médio (1,21 - 2,40 cmol_c dm⁻³); 14,6% como bom (2,41 - 4,00 cmol_c dm⁻³); e 2,5% muito bom ($> 4,00$ cmol_c dm⁻³) (Figura 28).

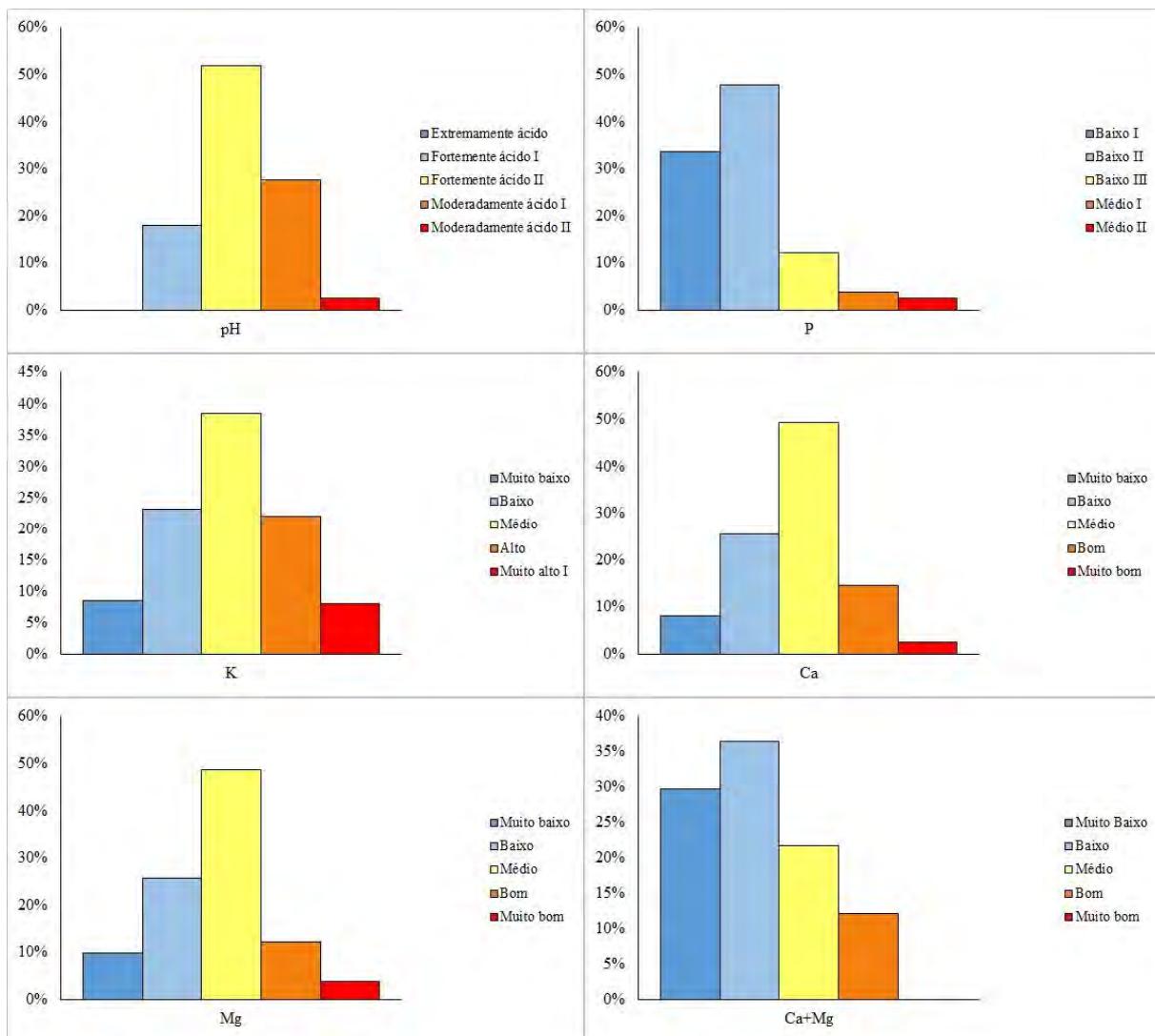


Figura 28. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio (cmolc dm^{-3}), magnésio (cmolc dm^{-3}), cálcio mais magnésio (cmolc dm^{-3}) na profundidade de 0-20 cm.

Observando o mapa de distribuição de Mg^{+2} (Figura 26) os valores podem ser classificados como: muito baixo; baixo; médio; bom, e muito bom, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de Mg^{+2} estão compreendidos no intervalo de $0,1 - 2,5 \text{ cmolc dm}^{-3}$. A variabilidade espacial de Mg^{+2} (Figura 28), em ordem de importância, é composta por 9,8% da área classificado como muito baixo ($\leq 0,15 \text{ cmolc dm}^{-3}$); 25,7% como baixo ($0,16 - 0,45 \text{ cmolc dm}^{-3}$); 48,6% como médio ($0,46 - 0,90 \text{ cmolc dm}^{-3}$); 12,2% como bom ($0,91 - 1,50 \text{ cmolc dm}^{-3}$); e 3,7% muito bom ($> 1,50 \text{ cmolc dm}^{-3}$).

Observando o mapa de $\text{Ca}+\text{Mg}$ (Figura 26) os valores podem ser classificados como baixo, médio e alto, segundo Freire et al. (2013). No entanto, no mapa foi adotado 5 faixas: muito baixo ($< 1,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$), baixo ($1,0 - 2,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$), médio ($2,1 - 6,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$), alto ($6,1 - 10,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$) e muito alto ($> 10,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$). Optou-se por adaptar a escala, pois os valores de $\text{Ca} + \text{Mg}$ estão compreendidos no intervalo de $0,2 - 6,8 \text{ cmolc dm}^{-3}$.

A variabilidade espacial de $\text{Ca}+\text{Mg}$ (Figura 28) é composta por 29,8% da área classificado como muito baixo; 36,4% como baixo; 21,7% como médio; 12,1% como alto.

Observando o mapa dos atributos P e K⁺ (Figura 26), quanto à forma dos mapas, é possível identificar padrões similares de ocorrência de distribuição espacial. O que demonstra que essas variáveis apresentaram correlação espacial na área em estudo.

Verifica-se que o P obteve correlação significativa e positiva a 1% com K⁺ (0,53), correlação significativa e positiva a 5% com silte (0,37) e declividade (0,23) (Tabela 12). Observa-se também na ACP (Figura 24) uma maior afinidade entre esses atributos. Esses resultados demonstram que estes macronutrientes apresentaram a mesma origem litogênica.

Os maiores valores para esses atributos foram observados nas partes mais declivosas da área e menores altitudes, que segundo Souza et al. (2008) um dos fatores que podem influenciar a distribuição espacial de atributos químicos é a declividade do terreno e altitude.

Observando o mapa de P os valores podem ser classificados como baixo e médio, segundo Freire et al. (2013). No entanto, no mapa foi adotado 5 faixas: baixo I (< 2 mg dm⁻³); baixo II (3 - 6 mg dm⁻³); baixo III (7 - 10 mg dm⁻³); médio I (11 - 15 mg dm⁻³), e médio II (16 - 20 mg dm⁻³). Optou-se por adaptar essa escala, pois os valores de P estão compreendidos em um amplo intervalo (1,0 - 18,0 mg dm⁻³).

A variabilidade espacial de P (Figura 28) é composta por 33,7% da área classificado como baixo I; 47,7% como baixo II; 12,1% como baixo III; 3,9% como médio I e 2,6% como médio II. Perfazendo 93,5% como baixo e 6,5% como médio (Figura 28), demonstrando a baixíssima disponibilidade natural dos solos da região serrana-RJ. A baixa disponibilidade de P nas áreas de maior altitude estão relacionados à fixação desse macronutriente pelo Al³⁺.

Observando o mapa de K⁺ (Figura 26) os valores podem ser classificados como baixo e médio, alto e muito alto, segundo Freire et al. (2013). Os valores de K⁺ estão compreendidos no intervalo de 5,0 - 252,0 mg dm⁻³. Optou-se em segmentar a classe baixo (até 45 mg dm⁻³) em duas classes, no entanto respeitando o limite crítico da classe: muito baixo (\leq 15 mg dm⁻³) e baixo (16 - 45 mg dm⁻³).

A variabilidade espacial de K⁺ (Figura 28) é composta por: 8,5% da área classificado como muito baixo (\leq 15 mg dm⁻³); 23,2% como baixo (16 - 45 mg dm⁻³); 38,4% como médio (46 - 90 mg dm⁻³); 22,0% como alto (91 - 135 mg dm⁻³) e 7,9% como muito alto ($>$ 135 mg dm⁻³).

Nas áreas que apresentam maiores cotas altimétricas, os atributos Al³⁺, H + Al, Corg, CTC e argila apresentam seus maiores valores, que provavelmente estão associados aos fragmentos de mata com valores mais elevados de Corg e H+Al e os menores teores de fósforo disponível, provavelmente pelas condições mais favoráveis à fixação do P. A correlação de Pearson ratifica essa observação, sendo significativa e positiva a 1% de Al³⁺ com H+Al (0,71) e Corg (0,28); e uma correlação significativa e positiva a 5% com CTC (0,29) e argila (0,54). Na ACP fica evidenciado a afinidade entre esses atributos.

Lima et al. (2010), estudando a variabilidade espacial de atributos químicos em área de vegetação natural em regeneração, encontraram resultados similares, onde H + Al e CTC apresentaram seus maiores valores na região superior do terreno. Segundo Artur et al. (2014), normalmente, os maiores valores de CTC ocorrem em locais cujo os teores de Carbono orgânico e argila também são elevados.

Observa-se certa similaridade nos mapas de Al³⁺ e H+Al (Figura 27), sendo seus maiores valores encontrados no local onde apresentavam baixos valores de Ca, Mg, V% e pH. Resultado semelhante foi obtido por Lima et al.(2010). Os maiores valores de Al³⁺ foram encontrados nas regiões de menor valor do pH (PEREIRA et al., 2000; DADALTP E FULLIN, 2001).

Observando o mapa de Al³⁺ os valores podem ser classificados como baixo e alto, segundo Freire et al. (2013). No entanto, optou-se em segmentar a classe baixo (0 - 0,3 cmol_c dm⁻³) em duas classes; a classe alto ($>$ 0,3 cmol_c dm⁻³) em duas classes; e criar uma outra classe, no entanto respeitando o limite crítico das classes: baixo I (\leq 0,15 cmol_c dm⁻³), baixo II

(0,16 - 0,30 cmol_c dm⁻³), alto I (0,31 - 0,60 cmol_c dm⁻³), alto II (0,61 - 0,90 cmol_c dm⁻³) e muito alto (> 0,90 cmol_c dm⁻³). Os valores de Al estão compreendidos no intervalo de 0,0 - 2,7 cmol_c dm⁻³.

A variabilidade espacial de Al³⁺ é composta por 14,6% da área classificada como muito baixo I; 16,6% como baixo II; 38,6% como alto I; 21,5% como alto II; e 8,7% como muito alto (Figura 29).

Observando o mapa de H+Al os valores podem ser classificados como muito baixo, baixo, médio, bom e muito bom, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de H+Al estão compreendidos no intervalo de 1 - 13,50 cmol_c dm⁻³. A variabilidade espacial de H+Al é composta por 0,2% da área classificado como muito baixo (\leq 1,00 cmol_c dm⁻³); 29,0% como baixo (1,01 - 2,50 cmol_c dm⁻³); 56,7% como médio (2,51 - 5,00 cmol_c dm⁻³); 12,2% como bom (5,01 - 9,00 cmol_c dm⁻³); e 1,9% muito bom (> 9,00 cmol_c dm⁻³) (Figura 29).

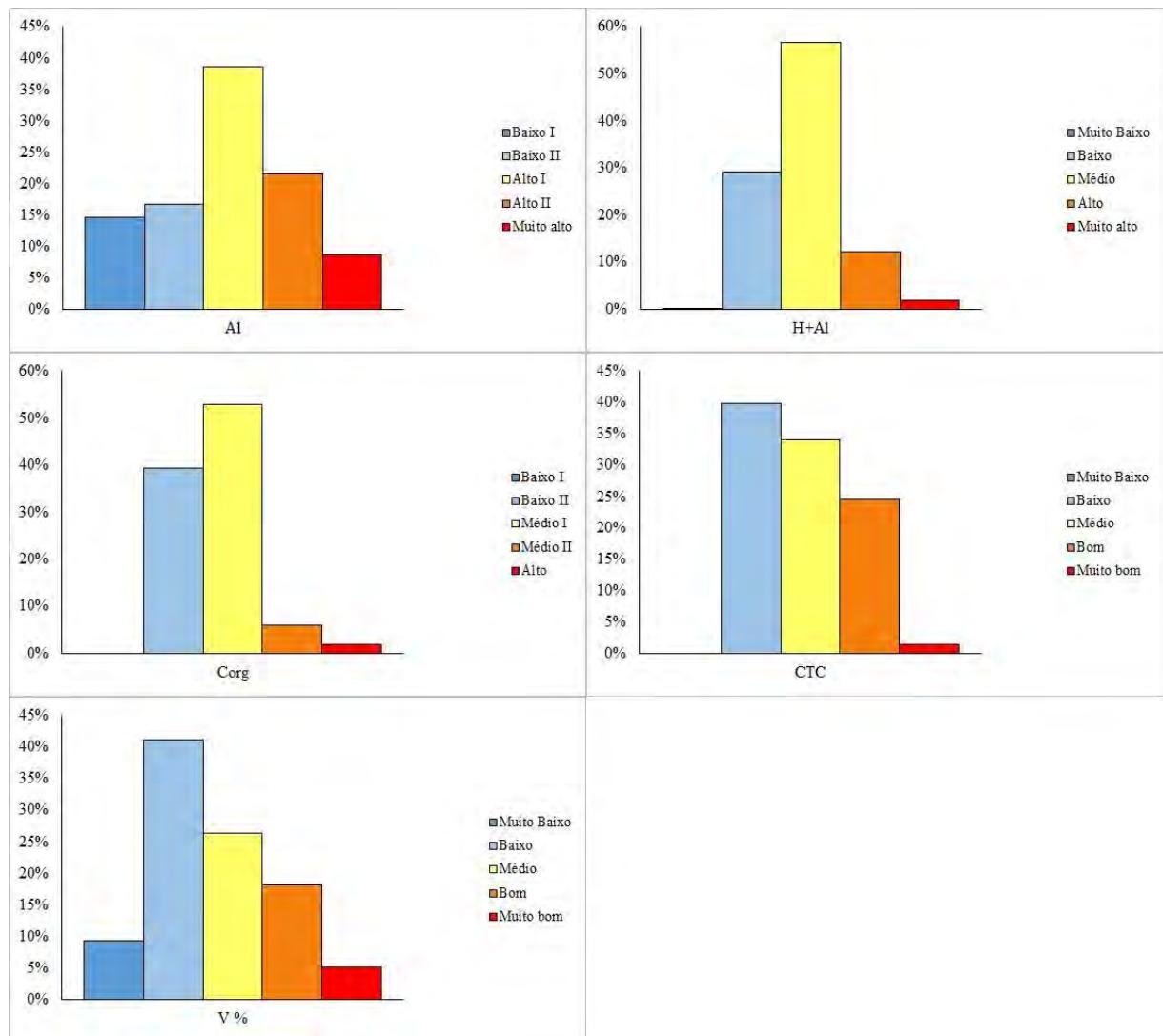


Figura 29. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: alumínio (cmol_c dm⁻³), acidez potencial (cmol_c dm⁻³), carbono orgânico (g kg⁻¹), capacidade de troca catiônica (cmol_c dm⁻³) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.

Observando o mapa de Corg os valores podem ser classificados como baixo, médio e alto, segundo Freire et al. (2013). No entanto, optou-se em segmentar a classe baixo (até 10 g

kg^{-1}) em duas classes; a classe médio (11 - 20 g kg^{-1}) em duas classes, no entanto respeitando o limite crítico das classes: baixo I ($\leq 5,0 \text{ g kg}^{-1}$), baixo II (5,1 - 10,0 g kg^{-1}), médio I (10,1 - 15,0 g kg^{-1}) e médio II (15,1 - 20,0 g kg^{-1}). Os valores de Corg estão compreendidos no intervalo de 6,0 - 23,5 g kg^{-1} .

A variabilidade espacial de Corgé composta por 39,4% como baixo II; 53,0% como médio I; 5,8% como médio II; e 1,8% como alto ($> 20 \text{ g kg}^{-1}$) (Figura 29).

Observando o mapa de CTC os valores podem ser classificados como baixo, médio, bom e muito bom, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de CTC estão compreendidos no intervalo de 2,60 - 15,10 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A variabilidade espacial de CTC é composta por 39,8% da área classificado como baixo (1,61 - 4,30 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 34,1% como médio (4,31 - 8,60 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 24,6% como bom (8,61 - 15,00 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); e 1,4% muito bom ($> 15,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) (Figura 29).

Observando-se o mapa de V% os valores podem ser classificados como: muito baixo; baixo; médio; bom, e muito bom, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de V% estão compreendidos no intervalo de 3,6 - 81,6%. A variabilidade espacial de V% é composta por 9,3% da área classificado como muito baixo ($\leq 20\%$); 41,2% como baixo (20,1 - 40,0%); 26,4% como médio (40,01 - 60,0%); 18,2% como bom (60,1 - 80,0%); e 5,0% como muito bom ($> 80,0\%$) (Figura 29).

A baixa fertilidade natural desses solos é evidente, visto que os mapas de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg , V%, P, K^+ , CTC e Corg apresentaram teores compreendidos entre muito baixo e médios em sua maioria (82,9%; 84,1%; 87,9%; 76,9%; 100%; 70,1%; 73,9%; e 92,4%), devido, principalmente, à natureza do material de origem dominante na Região Serrana do Rio de Janeiro, que é de rochas gnaissicas e graníticas, i.e., ácidas.

A diferenciação nos teores se deve ao uso do solo, onde em áreas de mata apresenta maiores teores de Al^{+3} , H+Al , Corg e CTC, enquanto nas áreas de pastagem os maiores teores de P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg , V% e pH.

A seguir serão apresentados os mapas de krigagem para os atributos granulométricos: areia, silte e argila (Figura 30).

Os mapas das frações granulométricas areia e argila apresentam uma semelhança nos padrões de localização de ocorrência dos maiores e menores valores desses atributos; porém, em diferentes proporções de área. A variabilidade espacial do silte apresenta-se com distribuição contrária à distribuição dos valores de areia e/ou argila, ou seja, onde se observam maiores concentrações de areia e/ou argila, menores as concentrações de silte, e vice-versa. Resultado semelhante foi obtido por Bottega et al. (2013) ao pesquisar variabilidade espacial de atributos do solo no cerrado brasileiro.

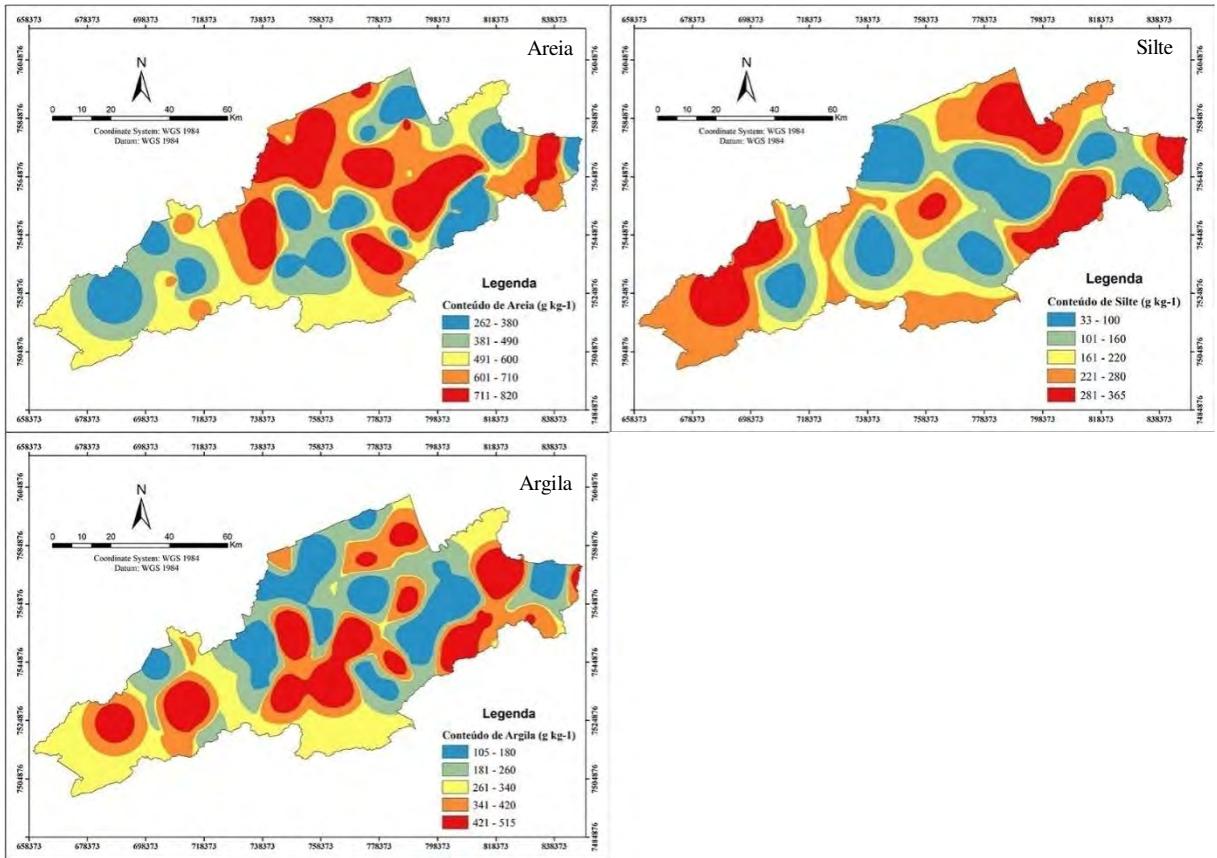


Figura 30. Mapas de krigagem ordinária das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.

Segundo Souza et al. (2004a), as frações do solo geralmente apresentam comportamento inverso, principalmente de distribuição, pois como são medidos em porcentagem quando há acréscimo de um ocorre redução de outro.

Observando o mapa de distribuição do conteúdo de areia, os valores estão compreendidos no intervalo de $262 - 820 \text{ g kg}^{-1}$. A variabilidade espacial dos conteúdos de areia, em ordem de importância, é composta por 18,6% da área com teores variando entre $262 - 380 \text{ g kg}^{-1}$; 18,1% com teores variando entre $381 - 490 \text{ g kg}^{-1}$; 22,6% com teores variando entre $491 - 600 \text{ g kg}^{-1}$; 20,7% com teores variando entre $601 - 710 \text{ g kg}^{-1}$; e 20,0% com teores variando entre $711 - 820 \text{ g kg}^{-1}$ (Figura 31).

Analizando o mapa de distribuição do conteúdo de silte, os valores estão compreendidos no intervalo de $33-365 \text{ g kg}^{-1}$. A variabilidade espacial dos conteúdos de silte, em ordem de importância, é composta por 19,9% da área com teores variando entre $33 - 100 \text{ g kg}^{-1}$; 20,5% com teores variando entre $101 - 160 \text{ g kg}^{-1}$; 22,6% com teores variando entre $161 - 220 \text{ g kg}^{-1}$; 2,5% com teores variando entre $221 - 280 \text{ g kg}^{-1}$; e 17,6% com teores variando entre $281 - 365 \text{ g kg}^{-1}$ (Figura 31).

Avaliando o mapa de distribuição do conteúdo de argila, os valores estão compreendidos no intervalo de $105-514 \text{ g kg}^{-1}$. A variabilidade espacial dos conteúdos de argila, em ordem de importância, é composta por 19,4% da área com teores variando entre $105-180 \text{ g kg}^{-1}$; 20,4% com teores variando entre $181-260 \text{ g kg}^{-1}$; 20,6% com teores variando entre $261 - 340 \text{ g kg}^{-1}$; 20,1% com teores variando entre $341 - 420 \text{ g kg}^{-1}$; e 19,5% com teores variando entre $421 - 515 \text{ g kg}^{-1}$ (Figura 31).

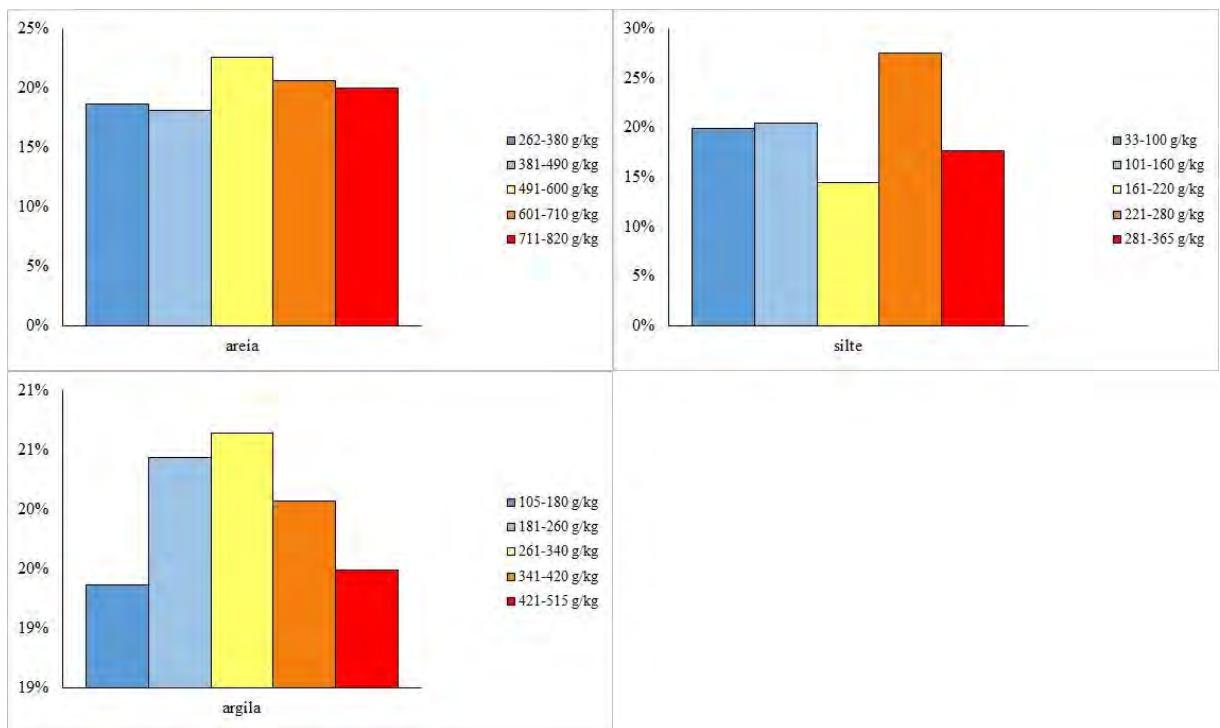


Figura 31. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis granulométricas: areia (g kg⁻¹), silte (g kg⁻¹) e argila (g kg⁻¹) na profundidade de 0-20 cm.

4.6. CONCLUSÕES

- Foi evidenciada a baixa fertilidade natural desses solos, onde todos os teores analisados tinham pelo menos 70% da sua variabilidade espacial com teores compreendidos entre muito baixo e médio.
- Foi evidenciada três fontes de variação da distribuição espacial da fertilidade natural, uma caracterizada pelo uso e ocupação do solo, outra pela geomorfologia e uma outra associada ao material de origem, que associados provocam grande variabilidade na fertilidade natural dos solos da região Serrana-RJ.
- As áreas de mata localizadas nas partes mais altas do relevo apresentam teores mais elevados de Al^{+3} , $H+Al$, Corg, argila e CTC, enquanto nas áreas de pastagem tem teores maiores de P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e $Ca+Mg$.

5. CAPÍTULO III

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DA FERTILIDADE DE SOLOS DE
AGROECOSISTEMAS DE MONTANHA, NOVA FRIBURGO-RJ**

5.1. RESUMO

O conhecimento da variabilidade da fertilidade do solo em áreas cultivadas traz importantes subsídios para a racionalização do uso de corretivos e fertilizantes. O objetivo do presente trabalho é avaliar as alterações da variabilidade espacial ocorridas nos atributos químicos do solo decorrentes do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, em agroecossistemas de montanha em Nova Friburgo - RJ. Foram coletadas 498 amostras de solos, na profundidade de 0-20 cm, para determinação de: pH; CTC; V%; teores de Corg; P; K⁺; Ca⁺²; Mg⁺²; Al³⁺; H+Al; areia; silte, e argila. Os dados foram submetidos às análises estatística descritiva; correlação de Pearson; análise de componentes principais; geoestatística, e interpolação por krigagem. A análise do semivariograma relativo as variáveis estudadas (atributos químicos e granulométricos) mostrou dependência espacial para um alcance de 40 m para Al³⁺; 60 m para P; 130 m para pH; 300 m para Corg, CTC, H+Al e K⁺; 500 m para Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg e V%; e 600 m para areia, silte e argila. A isotropia foi constatada para estes casos. Os modelos teóricos esférico (57,1%) e exponencial (42,9%) foram aqueles que representaram os melhores ajustes aos pontos dos semivariogramas experimentais. A confecção dos mapas, para cada atributo, permitiu visualizar a sua distribuição espacial na área, fato que não ocorre quando se utiliza somente análise da estatística descritiva. Os atributos químicos e físicos do solo variaram, espacialmente, com P; K⁺; Mg⁺²; Al³⁺; V%, e silte apresentando alta variabilidade e os atributos Ca⁺²; Ca+Mg; H+Al; Corg; CTC; areia, e argila média variabilidade. Entretanto, o pH apresentou baixa variabilidade. Com base na interpretação dos mapas de distribuição espacial dos atributos e das análises de coeficientes de variação, de correlação de Pearson e de Componentes Principais, foi verificado duas principais fontes de variação na distribuição espacial da fertilidade: uma caracterizada pelo relevo e uma outra associada as atividades agrícolas, que através da utilização intensiva de insumos agrícolas, estão contribuindo para o aumento da fertilidade do solo. Outro fator está associado ao manejo inadequado do solo e ao relevo, que provocam o transporte de partículas mais finas do solo, bem como, a sua acumulação nas partes mais baixas do terreno, onde observa-se o enriquecimento nos teores de P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² e Corg. A acidez evidenciada dos solos agrícolas, se deve a alta acidez natural (como observado no Capítulo II) e a baixa frequência de uso da calagem pelos agricultores. Os solos apresentaram valores considerados altos ou muito altos de P (88%) e K⁺ (65%), na área de estudo. Esses valores estão diretamente associados ao uso excessivo de cama de aviário e adubos fosfatados e potássicos solúveis durante a produção das hortaliças.

Palavras chave: Variabilidade espacial. Geoestatística. Krigagem ordinária e fertilidade do solo.

5.2. ABSTRACT

The knowledge of the variability of soil fertility in cultivated areas brings important subsidies for the rationalization of the use of correctives and fertilizers. The objective of the present work is to evaluate the changes in spatial variability that occurred in the chemical attributes of the soil resulting from the intensive cultivation of vegetables, over 50 years ago, in mountain agroecosystems in Nova Friburgo - RJ. 498 soil samples were collected, at a depth of 0-20 cm, to determine: pH; CTC; V%; Corg contents; P; K⁺; Ca⁺²; Mg⁺²; Al⁺³; H+Al; sand; silt, and clay. The data were submitted to analysis: descriptive statistics; Pearson's correlation; principal component analysis; geostatistics, and kriging interpolation. The analysis of the semivariogram relative to the variables studied (chemical and granulometric attributes) showed spatial dependence for a range of 40 m for Al⁺³; 60 m for P; 130 m for pH; 300 m for Corg, CTC, H+Al and K⁺; 500 m for Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg and V%; and 600 m for sand, silt and clay. Isotropy was found for these cases. The theoretical spherical (57.1%) and exponential (42.9%) models were those that represented the best adjustments to the points of the experimental semivariograms. The making of the maps, for each attribute, allowed to visualize its spatial distribution in the area, a fact that does not occur when using only the analysis of classical statistics. The chemical and physical attributes of the soil varied, spatially, where the attributes: P; K⁺; Mg⁺²; Al⁺³; V%, and silt showed high variability. The Ca⁺² attributes; Ca+Mg; H+Al; Corg; CTC; sand, and clay showed medium variability. However, the pH showed low variability. Based on the interpretation of the spatial distribution maps of the attributes and analysis of coefficients of variance, Pearson's correlation and Principal Components, two main sources of variation in the spatial distribution of fertility were found: one characterized by relief and another associated with agricultural activities, which through the intensive use of agricultural inputs, are contributing to the increase of soil fertility. Another factor is associated with inadequate soil management and relief, which cause the transport of finer soil particles, as well as their accumulation in the lower parts of the relief, where the P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² and Corg. The acidity shown in agricultural soils is due to the high natural acidity (as noted in chapter II) and the low frequency of use of liming by farmers. The soils showed high or very high values of P (88%) and K⁺ (65%), in the study area. Where these values are directly associated with the excessive use of poultry litter and phosphate fertilizers and soluble potassium during the production of vegetables.

Key words: Spatial variability. Geostatistics. Ordinary kriging and soil fertility.

5.3. INTRODUÇÃO

Numa paisagem natural, como vimos no Capítulo II, o solo apresenta variabilidade espacial de seus atributos, resultante da interação de processos que comandam os fatores responsáveis por sua formação e fatores intrínsecos. Somado a esse efeito, tem-se que nos solos agrícolas, os fatores extrínsecos, normalmente, relacionados com as práticas de manejo são fontes adicionais de heterogeneidade (VIEIRA et al., 2011; CARVALHO et al., 2003). A variação dos atributos químicos do solo é mais acentuada em áreas com cultivo intensivo do que em paisagem natural.

A microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo – RJ vem sendo explorada para produção de hortaliças por, aproximadamente, 50 anos. Nesse período, o sistema intensivo de produção adotado nessa região, em solos de baixa fertilidade natural, levou a aplicação de quantidades massivas de adubos orgânicos e fertilizantes minerais.

O adequado manejo da fertilidade do solo, incluindo a análise química do solo é a chave para o aumento da produtividade agrícola. Através da interpretação dos resultados é possível realizar manejo químico do solo de maneira eficiente e econômica (RAIJ, 1991). A convencional aplicação de insumos agrícolas é baseada em teores médios de fertilidade do solo, podendo subestimar ou superestimar esses teores no solo, em consequência pode acarretar excessos ou déficit nutricionais em determinadas áreas. No entanto, segundo Bernardi et al. (2015) a gestão da fertilidade do solo, sem levar em consideração a variabilidade espacial pode afetar, diretamente, a produtividade e a qualidade ambiental.

No entanto, a modernização da agricultura tem como ênfase o desenvolvimento sustentado, em que a otimização dos recursos de produção, minimização dos efeitos indesejáveis ao meio ambiente e aumento de produtividade são os objetivos finalísticos deste processo. Dessa forma, o conhecimento detalhado da variabilidade espacial dos atributos da fertilidade pode otimizar a aplicação localizada de fertilizantes, melhorando, dessa maneira, o controle do sistema de produção das culturas.

O objetivo do presente trabalho é identificar os fatores responsáveis pelas alterações na variabilidade espacial ocorridas nos atributos químicos do solo decorrentes do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, em agroecossistemas de montanha em Nova Friburgo - RJ.

5.4. MATERIAL E MÉTODOS

O município de Nova Friburgo localiza-se na Região Serrana do estado do Rio de Janeiro com uma elevação média acima do nível do mar de 1.080 metros, entre as coordenadas geográficas: latitude 22°16' S e longitude 42°31' O. A divisão política do município é feita em oito distritos, sendo: Nova Friburgo (Sede), Riograndina, Campo do Coelho, Amparo, Lumiar, Conselheiro Paulino, São Pedro da Serra e Mury. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017), Nova Friburgo possui 185.381 habitantes distribuídos em uma área de 933,4 km², perfazendo uma densidade demográfica de 198,6 habitantes km⁻².

A pesquisa está foi realizada em área selecionada como modelo de exploração intensiva de hortaliças em região de montanha (Figura 32), localizada no município de Nova Friburgo-RJ, em área de amortecimento do Parque Estadual dos Três Picos. Nesta área há a maior concentração de agricultores familiares no estado do Rio de Janeiro, produtores de hortaliças que abastecem a região Metropolitana da cidade do Rio de Janeiro, e para a CEASA deste mesmo município.

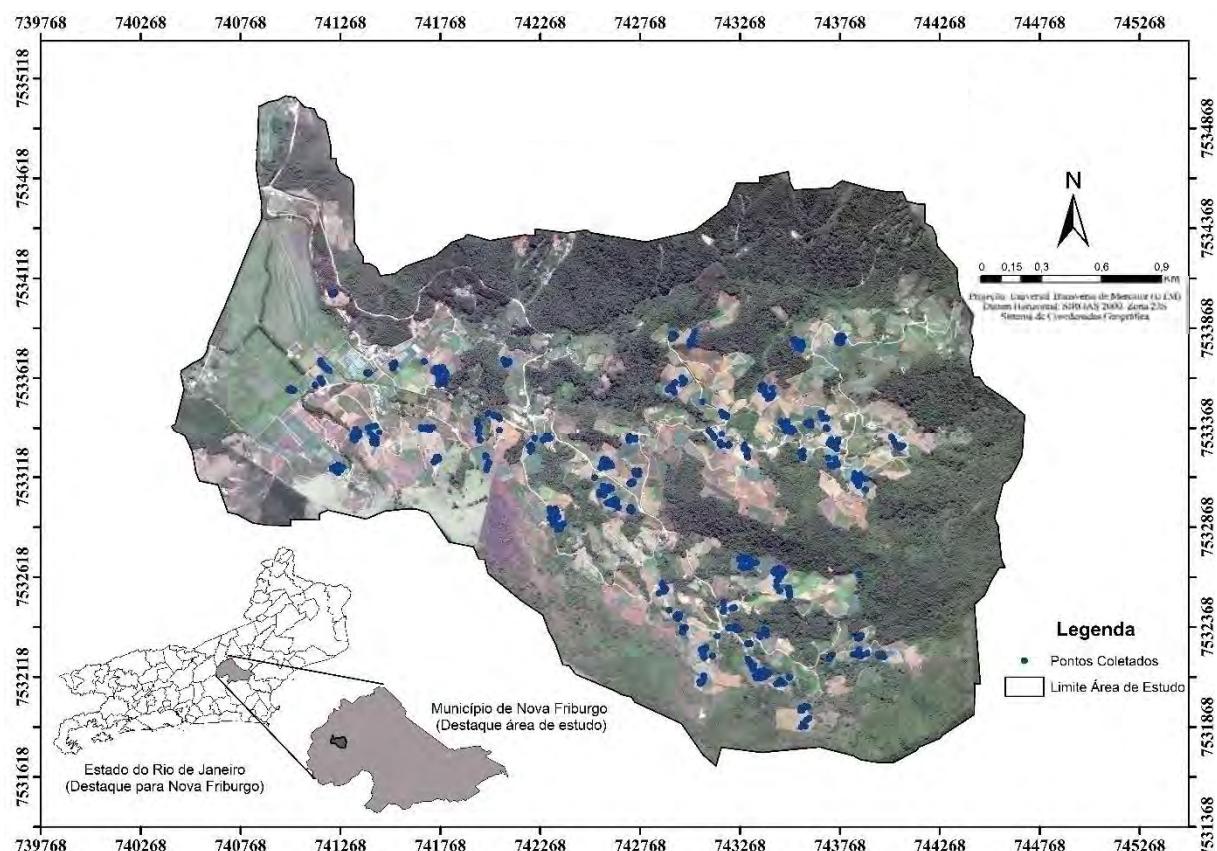


Figura 32. Localização da área de estudo.

A área de estudo está inserida dentro da Microrregião de Barracão dos Mendes, localizada em Campo do Coelho, terceiro distrito de Nova Friburgo. Apresenta uma elevação do nível do mar variando de 1.018,98 a 1.607,98 m (Figura 33), com média de 1.216,22 m, acima da média do município de Nova Friburgo (média = 1.079,92 m, amplitude de 179,33 a 2.320,57 m). A topografia da área de estudo é variada, com predomínio de relevo forte ondulado e montanhoso, com declividade média de 37% (Figura 34).

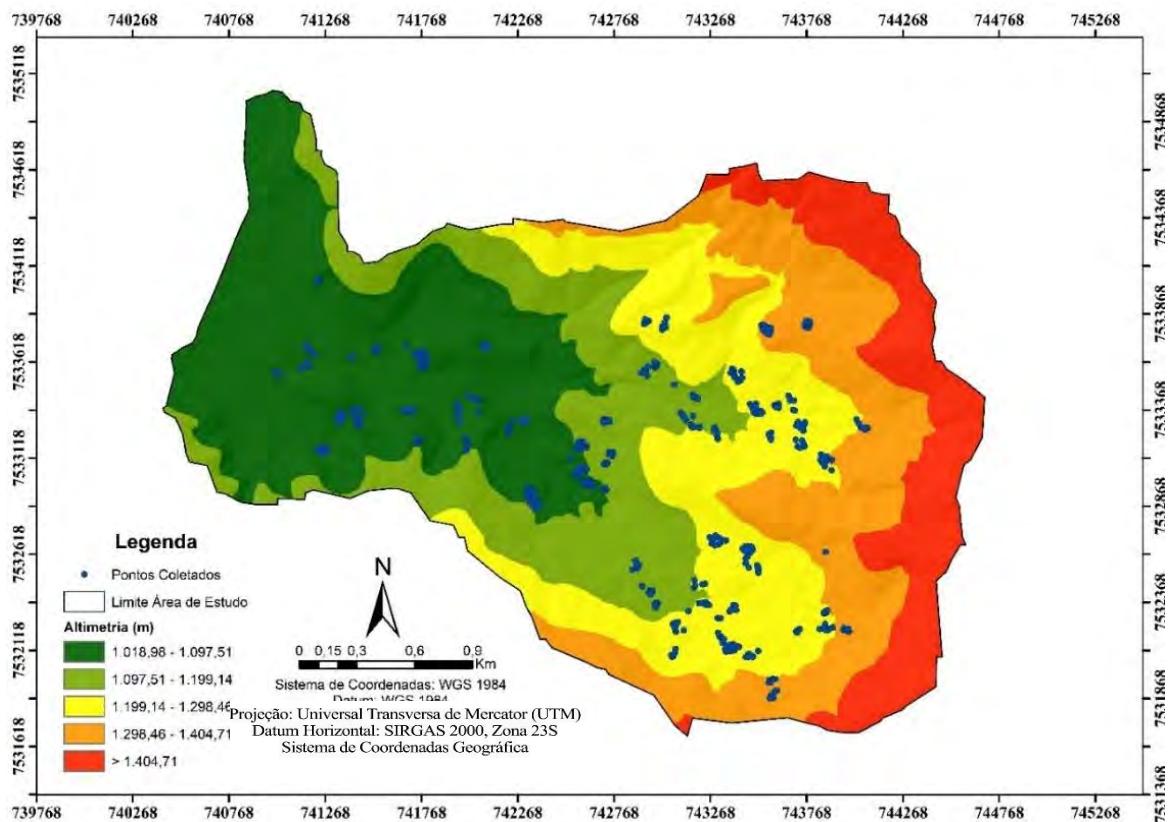


Figura 33. Mapa de altimetria da área de estudo.

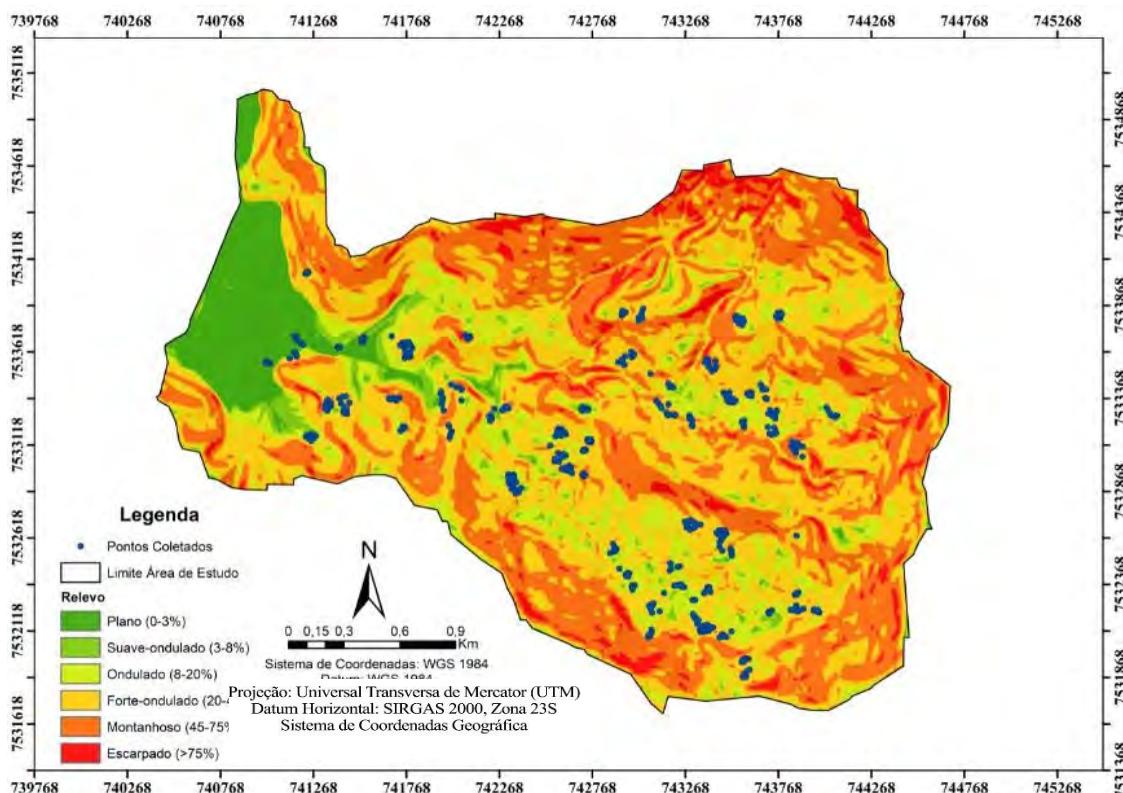


Figura 34. Mapa de declividade da área de estudo.

De acordo com a classificação de Köppen, referidos por Vianello e Alves (2004), o clima da região é o clima tropical de altitude (Cwb), caracterizado por um clima temperado úmido com inverno seco e verão temperado, com temperaturas amenas durante todo o ano (Figura 35). A temperatura média anual de 16,7°C, principalmente, devido à altitude, e a precipitação média anual de 1.290 mm, estando concentrada entre os meses de outubro a março, com a maior intensidade ocorrendo no mês de dezembro (INMET, 2018).

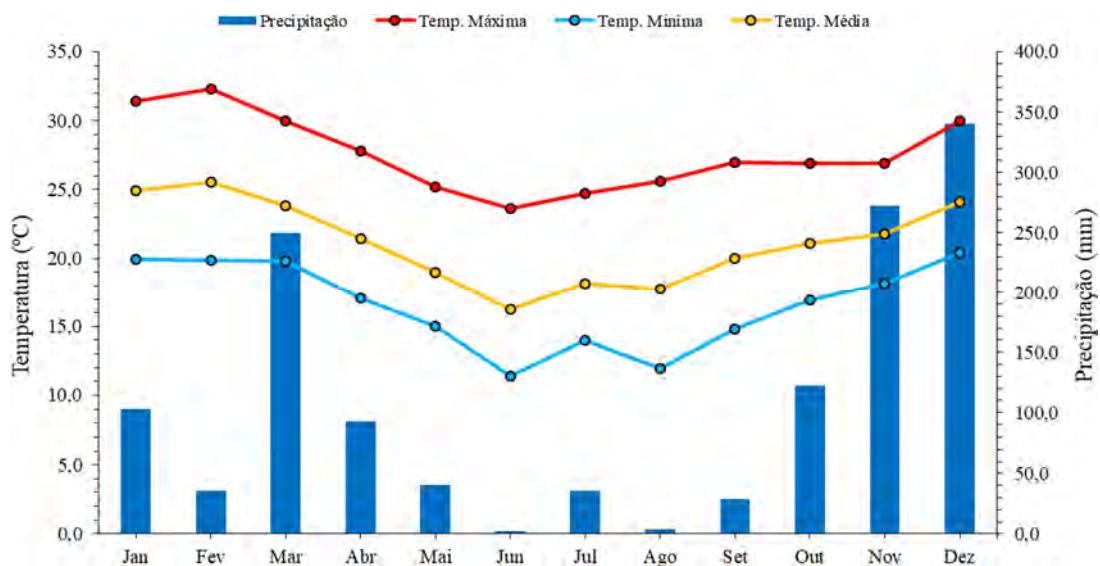


Figura 35. Dados climatológicos da área de estudo para período de janeiro de 2000 a dezembro de 2017 (Fonte: Dados da Rede do INMET).

5.4.1. Caracterização das práticas agrícolas adotadas na área

As informações contidas nesse tópico foram obtidas em questionários aplicados aos agricultores familiares por Matos (2016), Sousa (2017), Barbosa (2019) e Ribeiro (2019) em campanhas anteriores na mesma área de estudo, sendo que as informações encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13. Resultado dos questionários aplicados aos agricultores referente as principais práticas agrícolas adotadas nas propriedades agrícolas na área de estudo.

Trabalhos	Cultura	Preparo do solo convencional		Calagem		Adubação mineral		Adubação orgânica		Agroquímicos	
		Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim
Matos (2016)	Couve Flor	0%	100%	50%	50%	0%	100%	0%	100%	0%	100%
Souza (2017)	Tomate	0%	100%	24%	77%	0%	100%	0%	100%	0%	100%
Barbosa (2019)	Couve Flor e Tomate	0%	100%	40%	60%	10%	90%	10%	90%	0%	100%
Ribeiro (2019)	Alface e Salsa	0%	100%	100%	0%	0%	100%	0%	100%	0%	100%

Ao se analisar o mapa de uso e ocupação do solo da área de estudo (Figura 36) observa-se que a área possui quatro unidades de mapeamento, sendo: afloramento rochoso; agricultura; floresta, e pastagens. Todas as amostras coletadas (pontos amostrados) foram

realizadas em áreas agrícolas. Quando observa-se no mapa que alguns pontos ficaram localizados em áreas de floresta e pastagem, indica que, nos últimos anos, houve a ampliação das áreas de produção intensiva de hortaliças.

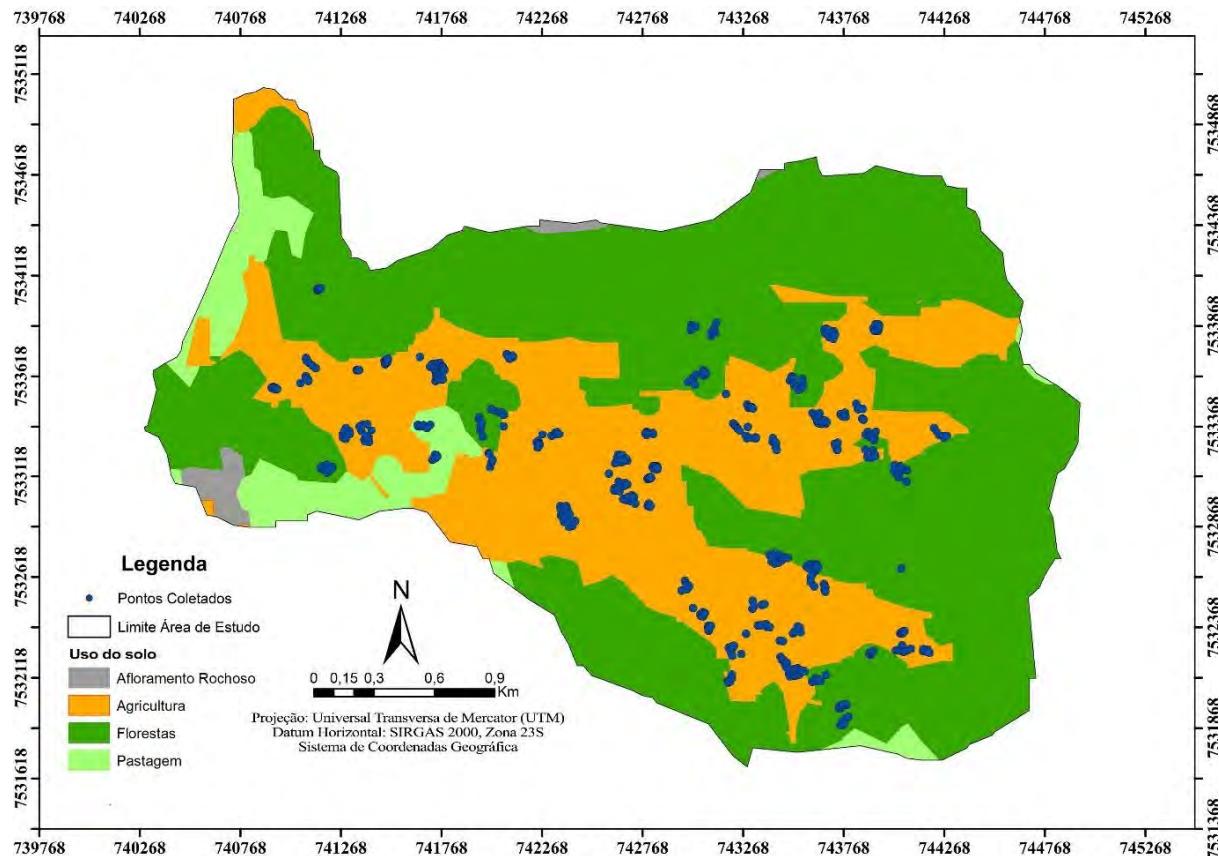


Figura 36. Mapa de uso do solo da área de estudo. Apaptado de IBGE (2016).

Usualmente, os agricultores da área de estudo utilizam o preparo convecional do solo, caracterizado por aração, seguida de gradagem, realizadas no sentido da pendente, comumente conhecida como “morro abaixo” (Figura 37) e não utilizam práticas conservacionistas.

O preparo do solo sempre é realizado antes da implantação da cultura objetivando o revolvimento de camadas superficiais para reduzir a compactação, ou visando a incorporação de corretivos. Comumente, os agricultores fazem uso de práticas agrícolas inadecuadas às condições edafoclimáticas de suas áreas. Pelo menos 75,2% das atividades agrícolas estão sendo realizadas em encostas com declividade superiores a 20% (relevo forte-onulado, montanhoso e escarpado) (Tabela 14).



Figura 37. Preparo convecional do solo realizada no sentido da pendente, comumente conhecida como “morro abaixo. Fonte: Acervo pessoal de Matos (2016).

Tabela 14. Distribuição das classes de declividade* para a área de estudo.

Declividade	Relevo	Área (hectares)	%
0 - 3	Plano	61,10	7,3
3 - 8	Suave ondulado	23,64	2,8
8 - 20	Ondulado	124,10	14,7
20 - 45	Forte ondulado	326,34	38,7
45 - 75	Montanhoso	268,12	31,8
> 75	Escarpado	39,27	4,7

*classificação proposta por Embrapa (1979).

Normalmente, verifica-se o uso abusivo e indiscriminado de agroquímicos (fertilizantes, inseticidas, herbicidas, fungicidas, corretivos de solo e outros agroquímicos), onde a recomendação de uso é feita de forma empírica, geralmente, sem a utilização de análise de solo e quando realizada não se tem uma recomendação técnica feita por profissionais especializados e sim por comerciantes associados ao ramo de insumos agrícolas. Assim, o que se observa é um desequilíbrio do ecossistema, com o aumento da incidência de pragas e doenças nos últimos anos (RAMALHO, AMARAL SOBRINHO E VELLOSO, 2000) e redução de produtividade.

A associação dessas práticas com sistemas inadequados de preparo do solo e uso excessivo de agroquímicos podem acarretar uma aceleração da degradação do solo, causando a redução do seu potencial agrícola, podendo ainda contribuir com a contaminação/poluição do solo, como resultado da acumulação de elementos tóxicos, incorporados pelos agroquímicos e resíduos orgânicos muito utilizados, em níveis indesejáveis no solo e a transferência para as hortaliças produzidas (MATOS, 2016; SOUSA, 2017; BARBOSA, 2019; RIBEIRO, 2019).

5.4.2. Amostragem de solo e procedimentos analíticos

Foram coletadas 498 amostras de solo em quatro campanhas (MATOS, 2016; SOUSA, 2017; BARBOSA, 2019; RIBEIRO, 2019), na profundidade de 0-20 cm, distribuídos pelas áreas cultivadas com hortaliças, afim de ter uma boa representatividade da área de estudo, todas as amostras foram georreferenciadas, com a utilização de um GPS topográfico (Garmin, modelo Montana TM 650).

Posteriormente, as amostras foram secas ao ar, sobre folhas de papel branco, e cobertos com tela de filó para evitar possíveis contaminações através da deposição de partículas. Em seguida, maceradas em almofariz de ágata e peneirados em peneiras de aço inox de malha de 0,150 mm. Posteriormente, as amostras coletadas foram submetidas à determinação da fertilidade do solo e análise granulométrica, ambas as análises foram feitas conforme o Manual de Análise de Solo da Embrapa (DONAGEMMA et al. 2011).

Os atributos químicos do solo avaliados foram: pH em H₂O (acidez ativa); fósforo assimilável (P); potássio trocável (K⁺); cálcio trocável (Ca⁺²); magnésio trocável (Mg⁺²); alumínio trocável (Al³⁺); H+Al (acidez potencial); carbono orgânico (Corg); capacidade de troca catiônica (CTC), e saturação por base (V%). Foi também realizada a análise granulométrica (teores de areia, silte e argila).

5.4.3. Estatística descritiva e análise geoestatística

Para cada atributo estudado, efetuou-se a análise descritiva clássica, com auxílio do software estatístico R, em que foram calculados a média, mediana, valores mínimo e máximo, desvio padrão, coeficiente de variação, assimetria e curtose.

Para testar a hipótese da normalidade dos dados, os mesmos foram submetidos ao teste de Shapiro e Wilk (1965) a 5%. Segundo Schlotzhaver e Littell (1999), normalmente, este teste é utilizado quando o tamanho da amostra é inferior a 2.000 observações. Quando os dados não atendiam os pressupostos de normalidade, foram submetidos à log transformação.

Foram também realizadas análises de correlação de Pearson (considerando um nível de significância de 1% e 5%) e análise de componente principais para maior entendimento da variabilidade espacial da fertilidade do solo.

Todos os procedimentos geoestatísticos descritos no Capítulo I foram utilizados neste capítulo com uso do software “R”.

A seleção dos modelos foi realizada com base no melhor coeficiente de determinação (r²) e menor soma de quadrados do resíduo (SQR). Os modelos dos semivariogramas ajustados foram validados com um conjunto de amostras independente.

Antes da utilização da geoestatística foi feita a separação do banco de dados (498 pontos amostrais) em duas partes: amostras de calibração (80% dos pontos), e de validação (20% dos pontos), onde as amostras de calibração (398 pontos) foram usadas para gerar os modelos geoestatísticos, enquanto as amostras de validação (100 pontos) foram utilizadas para validar os modelos. Cabe salientar que essa separação foi feita de forma aleatória.

Os mapas finais dos atributos químicos e granulométricos foram feitos no programa ArcGIS Desktop v.10.4.1, na projeção Universal Transversa de Mercator (UTM) e datum horizontal SIRGAS 2000, Zona 23S.

5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1. Análise descritiva

Os resultados da análise descritiva para os atributos químicos: pH em H₂O; teores de fósforo; potássio; cálcio; magnésio; sódio, e alumínio trocáveis; acidez potencial; carbono orgânico; capacidade de troca catiônica, e saturação por bases; e atributos granulométricos: areia; silte, e argila, são apresentados na Tabela 15.

De acordo com os limites estabelecidos para os níveis de fertilidade do solo propostas pelo manual de calagem e a adubação do Estado do Rio de Janeiro (FREIRE et al., 2013) e na recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5^a Aproximação (ALVAREZ et al., 1999), os valores médios dos atributos químicos na camada de 0-20 cm apresentaram-se baixos para pH (moderadamente ácido, pH = 5,4), para Al⁺³ (0,2 cmol_c dm⁻³), baixos para V% (35,2 cmol_c dm⁻³); médios para Corg (15,5 g kg⁻¹) e Ca+Mg (4,5 cmol_c dm⁻³); bom para Ca⁺² (3,5 cmol_c dm⁻³) e Mg⁺² (1,0 cmol_c dm⁻³); muito bom para CTC (12,5 cmol_c dm⁻³); alto para H+Al (7,1 cmol_c dm⁻³); e muito alto para P (204,9 mg dm⁻³) e para K⁺ (275,6 mg dm⁻³).

Tabela 15. Análise descritiva dos atributos químicos e granulométricos na profundidade de 0-20 cm.

Atributos ^(a)	Média	Mediana	Valores		Desvio Padrão	Variação (%)	Coeficiente		W ^(b)
			Mínimo	Máximo			Assimetria	Curtose	
pH (H ₂ O)	5,4	5,4	4,1	6,9	0,52	9,51	0,1	-0,4	0,992
P (mg dm ⁻³)	204,9	156,0	11,1	1060,3	161,23	78,67	1,7	3,4	0,842
K ⁺ (mg dm ⁻³)	275,6	228,2	3,9	1362,0	185,39	67,27	2,0	6,2	0,830
Ca ⁺² (cmol _c dm ⁻³)	3,5	3,1	0,0	10,9	1,88	53,63	1,2	1,8	0,912
Mg ⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,0	0,9	0,0	4,2	0,68	66,37	0,9	1,1	0,943
Ca+Mg (cmol _c dm ⁻³)	4,5	4,0	1,1	12,2	2,10	46,24	1,2	1,2	0,912
Al ⁺³ (cmol _c dm ⁻³)	0,2	0,1	0,0	2,1	0,35	154,87	2,5	6,9	0,675
H +Al (cmol _c dm ⁻³)	7,1	6,4	0,3	27,7	3,57	50,56	1,4	4,1	0,923
Corg (g kg ⁻¹)	15,5	14,9	0,0	80,6	8,37	53,89	2,1	11,4	0,876
CTC (cmol _c dm ⁻³)	12,5	11,8	3,9	36,0	4,45	35,62	1,5	4,6	0,906
V% (cmol _c dm ⁻³)	35,2	37,3	0,0	96,0	21,38	60,76	0,0	-0,5	0,964
Areia (g kg ⁻¹)	404,7	469,6	35,7	920,0	191,38	47,29	-0,2	-0,9	0,906
Silte (g kg ⁻¹)	210,4	169,5	0,0	570,0	131,74	62,62	0,5	-0,9	0,929
Argila (g kg ⁻¹)	384,6	396,0	54,7	794,7	110,39	28,70	-0,1	1,1	0,978

^(a)pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³, H+Al, Na, Corg, CTC e V% são respectivamente potencial hidrogeniônico, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, acidez potencial, sódio, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e saturação por bases; (b)teste de Shapiro e Wilk.

Aproximadamente, 90% das amostras possuem entre 200 e 600 g kg⁻¹ de argila, a maior parte das amostras (64%) apresentam teores de areia entre 400 e 800 g kg⁻¹ e, em geral, as amostras apresentaram baixo teor de silte, das quais 20% continham menos de 100 g kg⁻¹ e 67 % das amostras possuem entre 200 e 400 g kg⁻¹ (Tabela 16). Ao se considerar os teores médios desses constituintes (areia = 404,7 g kg⁻¹, silte = 210,4 g kg⁻¹ e argila = 384,6 g kg⁻¹), a classe de textura predominante varia entre textura média e textura argilosa.

Tabela 16. Distribuição das amostras em função das faixas de concentração de areia, silte, argila no solo.

Intervalo g kg ⁻¹	Areia		% de casos	Argila

0 - 100	2		20	1
101 - 200	27		38	7
201 - 400	6		29	45
401 - 600	54		13	45
601 - 800	10		-	2
801 - 1000	1		-	-

Embora, em geral, a média dos valores dos atributos para a área estudada tenha permanecido nas faixas de fertilidade média, alta ou muito alta, os valores apresentaram grande amplitude, assim como observado no Capítulo II para área de baixa atividade antrópica. Entretanto, os resultados dos atributos associados à acidez demonstraram que este pode ser o principal fator limitante ligado a fertilidade do solo.

O P apresentou teores que variaram desde 11,1 até 1.060,3 mg dm⁻³, isto é, em determinados locais, os teores de P foram considerados médio, já em outros considerados alto e muito alto. Para K⁺ os teores variaram desde 3,9 até 1.362,0 mg dm⁻³, ou seja, em determinadas localidades, os teores de K⁺ apresentaram grande variabilidade e foram considerados baixos, médios, altos e muito altos. Os teores de Ca+Mg também apresentaram grande variação (1,1 até 12,2 cmol_c dm⁻³), i.e, foram observados teores de Ca+Mg baixos, médios e altos. De forma similar, os teores de Al⁺³ trocável variaram desde 0,0 até 2,1 cmol_c dm⁻³, demonstrando, novamente, grande variação, i.e, os teores de Al⁺³ foram considerados baixos, em outros altos e em outros muito altos (assim como estipulado no Capítulo II, valores superior a 1,0 cmol_c dm⁻³ de Al⁺³ serão tratados como muito alto). E os teores de Corg variaram desde 0,0 até 80,6 g kg⁻¹, onde tem-se teores de considerados baixos, outros médios e outros altos. O mesmo foi observado para os demais atributos analisados.

Observou-se o maior coeficiente de variação para o Al⁺³ e P (154,87% e 78,67%) e o menor para pH (9,51%). A mesma tendência foi observada, no Capítulo II para área de vegetação natural.

Segundo Frogbrook et al. (2002) valores elevados de CV podem ser considerados como os primeiros indicadores da existência de heterogeneidade nos dados. Estes resultados demonstram que existe uma grande variabilidade natural que pode ser decorrente de fatores como: material de origem, geomorfologia, uso do solo e tipo de solo, que será discutido com mais detalhes mais à frente.

A classificação da variabilidade de um atributo pode ser classificada segundo a magnitude de seu CV, onde classifica-se como baixo: (CV ≤ 12%); médio (12% < CV < 60%), e alto (CV ≥ 60%) (WARRICK E NIELSEN, 1980). Nesse sentido, tem-se que o atributo pH apresentou baixa variabilidade; os atributos Ca⁺², Ca+Mg, H+Al, Corg, CTC, areia e argila apresentaram média variabilidade; e os atributos P, K⁺, Mg⁺², Al⁺³, V% e silte apresentaram alta variabilidade. Quando comparado aos resultados em solos sem atividade

antrópica o mesmo padrão de classificação foi observada, com exceção de Ca^{+2} e silte, que em áreas naturais apresentaram variabilidade alta e média, respectivamente.

Os valores de média e mediana da maioria dos atributos químicos do solo na profundidade de 0-20 cm estão próximos, mostrando assim, a tendência para concentração de valores menores que a média, apesar de terem valores mínimos muito baixos e máximos muito altos, relativamente, as classes de fertilidade adotadas.

Os dados não apresentam distribuição simétrica, pois os coeficientes de assimetria e curtose não se encontram próximos a zero. Entretanto, os resultados referentes ao teste de normalidade de Shapiro e Wilk indicaram normalidade apenas pH, V%, areia, silte e argila. No entanto, a distribuição dos dados P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg, Al^{+3} , H+Al e Corg não apresentaram caudas muito alongadas, demonstrando que as medidas de tendência central não são dominadas por valores atípicos na distribuição, i.e., apesar de não apresentarem distribuição normal, a distribuição encontrada não comprometerá as estimativas da krigagem (WARRICK E NIELSEN, 1980; ISAAKS E SRIVASTAVA, 1989; CAMBARDELLA et al., 1994; CHAVES E FARIAS, 2009). Estes resultados poderão ser ratificados pelas análises dos semivariogramas que serão discutidos a seguir.

5.5.2. Análise geoestatística

Os resultados da análise geoestatística (Tabela 17) mostraram que todas as variáveis analisadas apresentaram dependência espacial, ratificando que a distribuição não normal dos atributos P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg, Al^{+3} , H+Al e Corg não comprometeu as estimativas da krigagem, mostrando que a ocorrência do efeito proporcional em que a média e a variância não são constantes na área de estudo.

Na Tabela 17 são apresentados os parâmetros dos semivariogramas ajustados aos modelos teóricos que melhor descrevem o comportamento da variabilidade espacial dos atributos estudados. São apresentados os seguintes parâmetros: efeito pepita (C_0); contribuição (C_1); patamar (C_0+C_1); alcance (a); coeficiente de determinação (r^2); soma dos quadrados dos resíduos (SQR); grau de dependência espacial (GDE), e grau de aleatoriedade (E).

Tabela 17. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas: efeito pepita (C_0), contribuição (C_1), patamar (C_0+C_1) alcance (a), coeficiente de determinação (r^2), soma dos quadrados dos resíduos (SQR), grau de dependência espacial (GDE) e grau de aleatoriedade (E).

Atributos ^(a)	Modelos	C_0	C_1	C_0+C_1	a (m)	r^2	SQR	GDE	E
pH (H ₂ O)	Esférico	0,14	0,82	0,96	120,00	0,98	0,011	14,43	0,14
P (mg dm ⁻³)	Esférico	0,18	1,14	1,32	55,40	0,91	0,120	13,74	0,14
K^+ (mg dm ⁻³)	Esférico	0,48	0,65	1,13	260,00	0,89	0,037	42,48	0,42
Ca^{+2} (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,40	0,53	0,93	330,00	0,84	0,023	43,01	0,43
Mg^{+2} (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,37	0,68	1,06	394,79	0,84	0,056	35,42	0,35
Ca+Mg (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,35	0,65	1,00	350,00	0,85	0,040	35,00	0,35
Al^{+3} (cmol _c dm ⁻³)	Esférico	0,10	0,64	0,73	26,78	0,83	0,078	13,15	0,13
H +Al (cmol _c dm ⁻³)	Exponencial	0,07	0,79	0,87	254,97	0,88	0,053	8,53	0,09
Corg (g kg ⁻¹)	Esférico	0,41	0,38	0,79	185,85	0,75	0,043	52,44	0,52
CTC (cmol _c dm ⁻³)	Esférico	0,18	0,64	0,81	157,83	0,85	0,059	21,68	0,22
V (%)	Exponencial	0,08	1,01	1,10	400,00	0,93	0,051	7,71	0,08

Continua...

Continuação da Tabela 17.

Atributos ^(a)	Modelos	C ₀	C ₁	C ₀ +C ₁	a (m)	r ²	SQR	GDE	E
Areia (g kg ⁻¹)	Exponencial	0,10	0,99	1,09	358,57	0,84	0,137	9,17	0,09
Silte (g kg ⁻¹)	Esférico	0,21	0,87	1,07	341,16	0,82	0,140	19,27	0,19
Argila (g kg ⁻¹)	Esférico	0,31	0,69	1,00	369,81	0,85	0,079	30,76	0,31

^(a)pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³, H+Al, Na, Corg, CTC e V% são respectivamente potencial hidrogeniônico, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, acidez potencial, sódio, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e saturação por bases.

Para esse estudo, os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos semivariogramas (Figuras 38, 39 e 40), com base no menor valor da soma de quadrado dos resíduos (SQR) e no maior valor do coeficiente de determinação (r²), foram o esférico (57,1%) e o exponencial (42,9%), o mesmo resultado encontrado no Capítulo II. Diversos estudos mostram que os modelos esférico e exponencial são os mais, frequentemente, encontrados nos estudos de propriedades do solo (MONTOMIYA et al., 2011; DALCHIAVON et al., 2012; AQUINO et al., 2014; ZONTA et al., 2014; PARIS et al., 2020).

Segundo Robertson (1998), a SQR é um parâmetro mais robusto do que o r² e propicia uma medida exata de quão bem o modelo se ajusta aos dados, por isso utilizou-se a combinação de parâmetros do semivariograma para minimizar a SQR para cada modelo.

Os atributos pH, P, K⁺, Al⁺³, Corg, CTC, silte e argila foram ajustados ao modelo esférico, com coeficiente de determinação do modelo (r²) acima de 0,75. Os dados referentes aos atributos Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, H+Al, V%, areia foram ajustados ao modelo exponencial, com r² acima de 0,84.

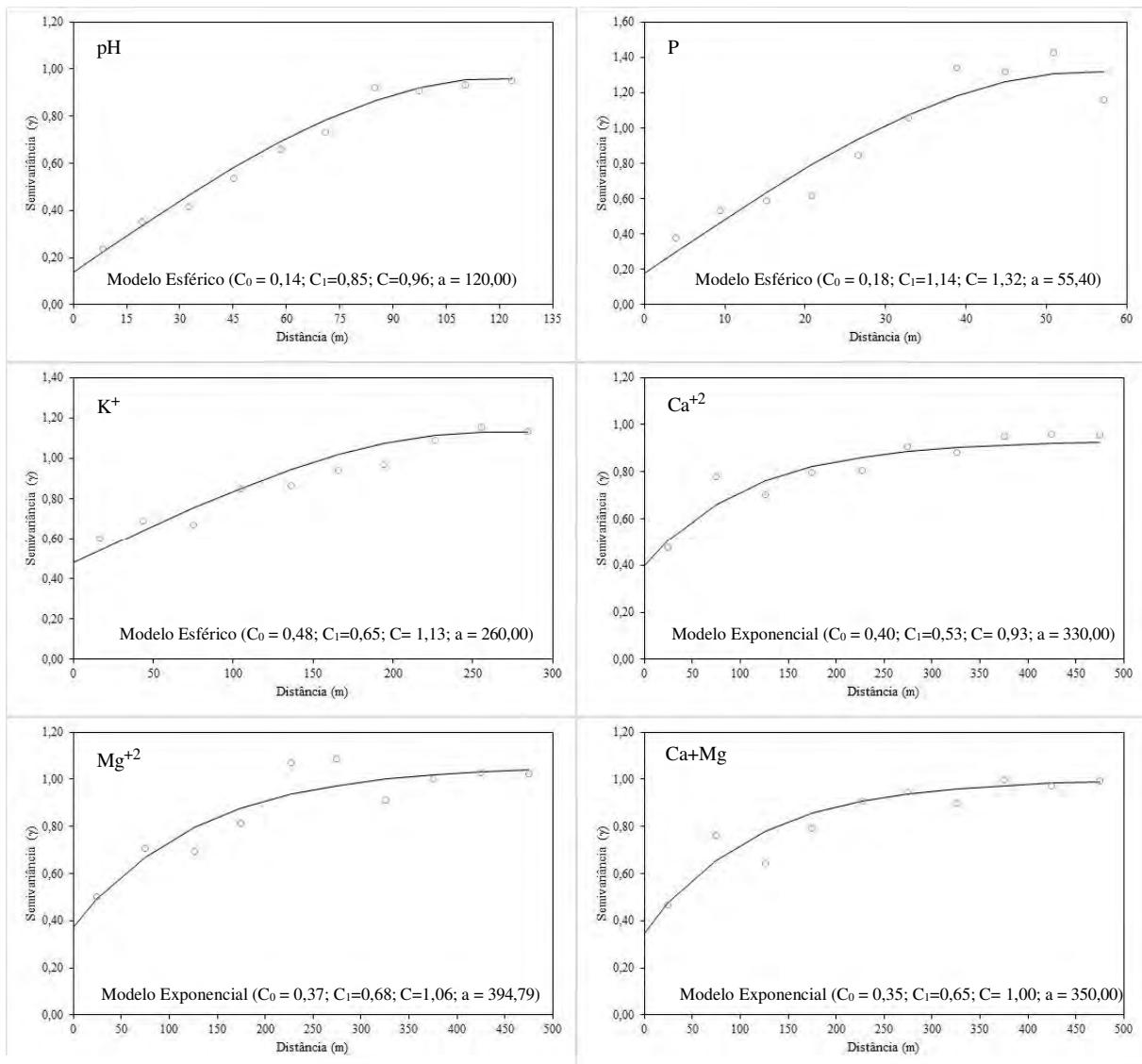


Figura 38. Semivariogramas das variáveis químicas: pH, fósforo ($mg\ dm^{-3}$), potássio ($mg\ dm^{-3}$), cálcio ($cmol_c\ dm^{-3}$), magnésio ($cmol_c\ dm^{-3}$), cálcio mais magnésio ($cmol_c\ dm^{-3}$) na profundidade de 0-20 cm.

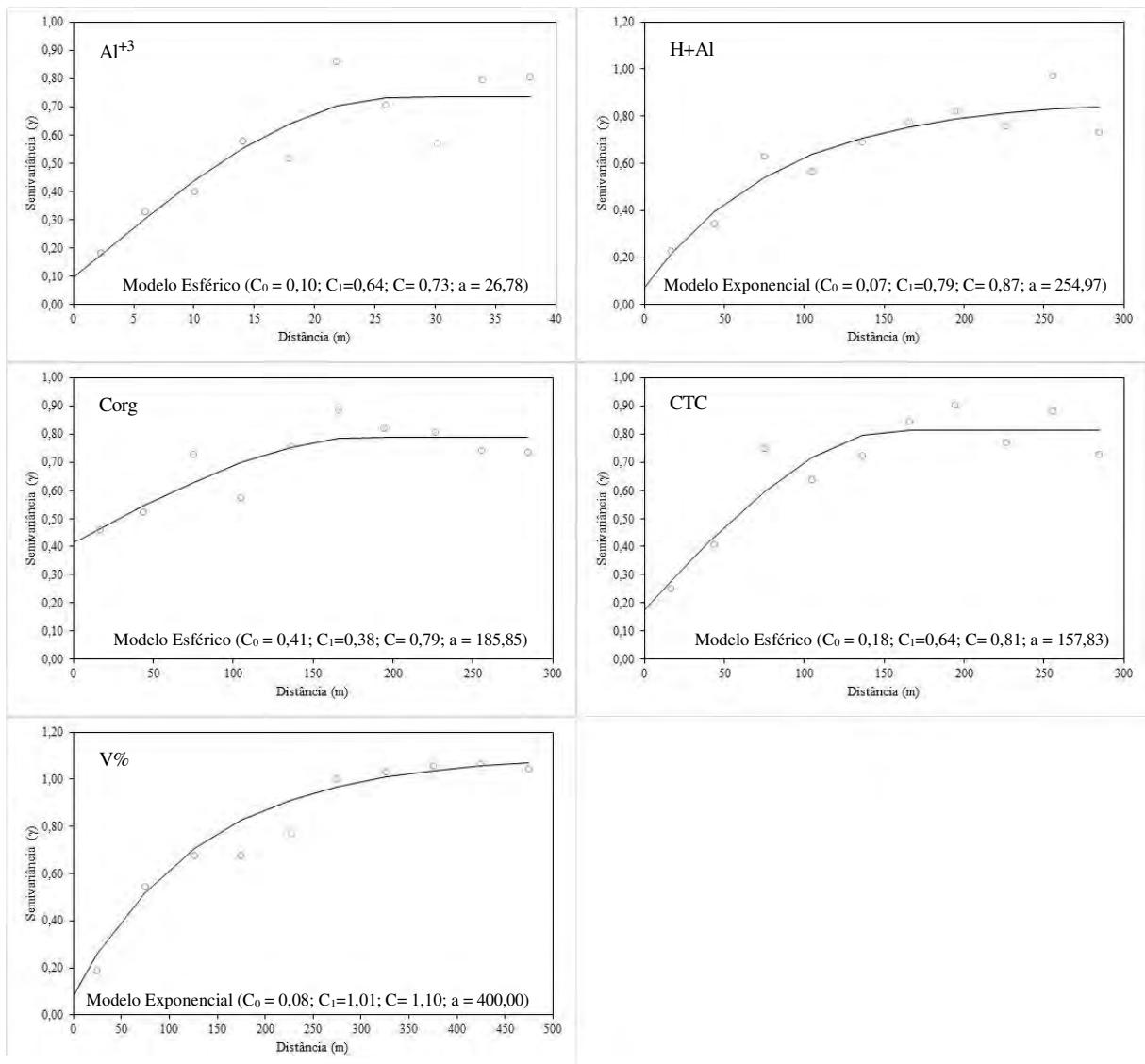


Figura 39. Semivariogramas das variáveis químicas: alumínio (cmolc dm^{-3}), acidez potencial (cmolc dm^{-3}), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica (cmolc dm^{-3}) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.

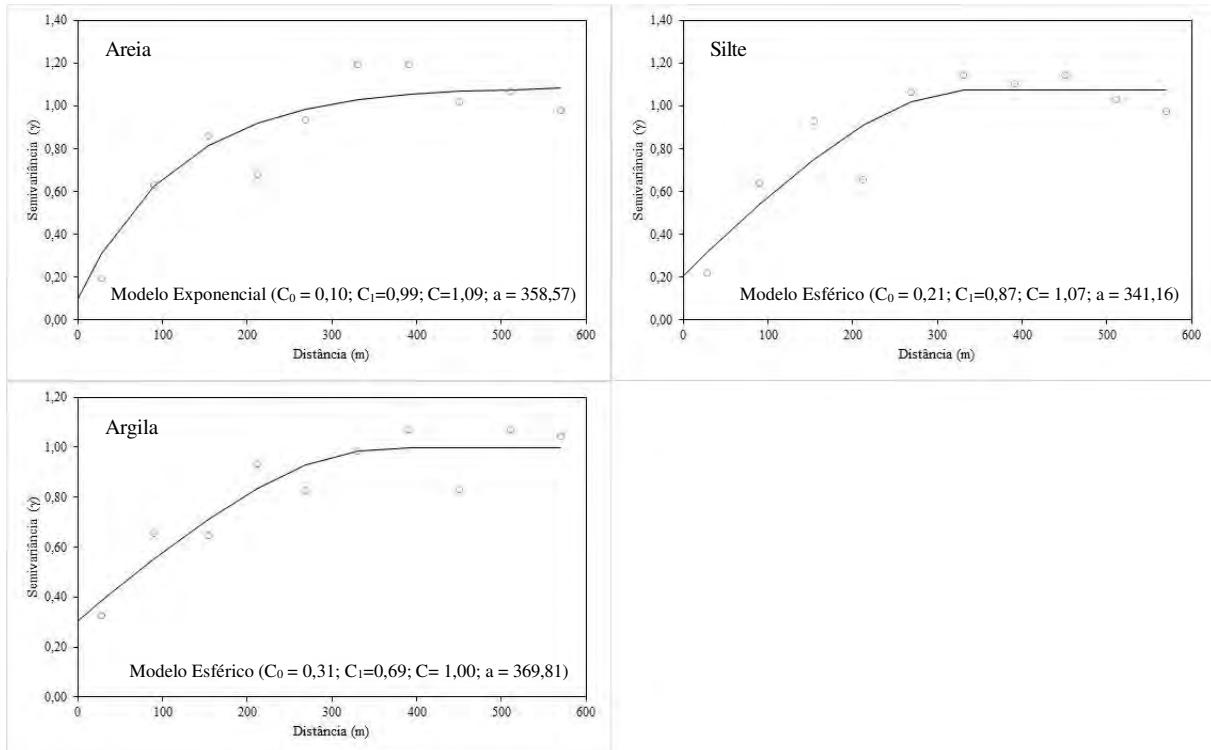


Figura 40. Semivariogramas das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.

Os atributos do solo apresentaram diferentes alcances de dependência espacial. Os valores de V% e Mg^{+2} apresentaram os maiores alcances, ou seja, 400 e 394,79 m, respectivamente, enquanto os atributos Al^{+3} e P apresentaram os menores alcances, 26,78 e 55,40 m, respectivamente. A menor continuidade espacial dos valores de Al^{+3} e P pode ser explicada pela aplicação não-uniforme de calagem e adubação fosfatada, efetuadas na área, cuja uniformidade de aplicação é bastante baixa.

A análise do GDE (Tabela 17) mostrou que as variáveis pH, P, Al^{+3} , H+Al, CTC, V%, areia e silte apresentaram dependência espacial forte ($\text{GDE} < 25\%$) e as variáveis K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ca+Mg, Corg e argila apresentaram dependência espacial moderada ($25\% < \text{GDE} < 75\%$), como classificação sugerida por Cambardella et al. (1994). Resultados semelhantes foram encontrados por diversos autores (SALVIANO et al., 1998; ARAÚJO, 2002; SOUZA et al., 2003; BERNER et al., 2007).

Em áreas de mata e de vegetação natural (Capítulo II), todas as variáveis estudadas apresentaram dependência espacial moderada, diferindo do encontrado nesse estudo, em área agrícola. Pode-se atribuir essa diferença a atividade antrópica que acrescenta mais heterogeneidade aos dados de atividade. Como o GDE representa a proporção efeito pepita e o patamar, i.e. quanto menor, essa relação, menor o valor relativo do efeito pepita e, consequentemente, mais bem arranjado, espacialmente, encontra-se o atributo estudado.

Pode-se observar ainda na Tabela 17, o grau de aleatoriedade (E) (GUERRA, 1988), onde os valores variaram de 0,08 a 0,52. Cabe salientar que o grau de dependência espacial vai de encontro com o grau de aleatoriedade, o que demonstra que quando foi obtido um forte grau de dependência espacial, o grau de aleatoriedade foi baixo e quando apresentou um médio grau de dependência espacial o grau de aleatoriedade era mais elevado.

Com a finalidade de avaliar qual melhor modelo que representou o ajuste, assim como tamanho da vizinhança que proporcionou a melhor malha de krigagem foi realizada a validação com conjunto de dados independente como critério de comparação (Tabela 18,

Figuras 41, 42 e 43). Posteriormente, foram calculados o erro médio quadrático (RMSE - *Root Mean Square Error*), o desvio das médias (MBE - *Mean Bias Error*), o coeficiente de determinação (r^2) e o coeficiente de correlação de Pearson (r).

Verifica-se na Tabela 18, que apenas os valores de P e K⁺, se distanciam de zero para os valores de MBE. Estes resultados, possivelmente, são devido à natureza dos dados estudados, corroborando com os apresentados na Tabela 15, onde os valores de média, máximo e desvio padrão elevados para esses elementos. Cabe ressaltar, que pela razão de que a área tem muita atividade antropogênica, são incorporados quantidades muito elevadas de P e K por meio dos adubos fosfatados e potássicos e resíduos orgânicos, principalmente, cama de ave. Entretanto, para os valores RMSE os valores de P, K⁺, areia, silte e argila se distanciam de zero, mostrando que bastam alguns valores discrepantes para que ocorra aumento significativo em sua magnitude, inclusive essa é uma das críticas de Stone (1993).

Quando comparados aos valores de MBE e RMSE obtidos em solos naturais, podemos observar a mesma tendência. Sendo que nos solos agrícolas foi adicionado o P a essa tendência.

Com relação aos resultados obtidos da validação com conjunto de dados independente, verifica-se que o r^2 apresentou valores compreendidos entre 0,81 a 0,99, indicando um bom ajuste para os modelos. Estes resultados são ratificados pelos valores de r (0,90 a 0,99), sendo que todas as predições apresentaram uma alta correlação positiva entre os valores medidos e os valores estimados, indicando que a melhor escolha do modelo propiciará resultados mais confiáveis, e mapas que representarão melhor representatividade dos dados reais.

Tabela 18. Resultados da validação com conjunto de dados independente: desvio das médias (MBE), raiz quadrada do erro médio (RMSE), coeficiente de determinação (r^2), coeficiente de correlação de Pearson (r).

Parâmetros	Ph	Atributos ^(a)												
		P mg dm ⁻³	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Ca+Mg cmolc dm ⁻³	Al ⁺³	H+Al	CTC	V %	Corg	Areia g kg ⁻¹	Silte	Argila
MBE	0,00	2,55	7,56	0,09	0,01	0,04	0,03	0,01	0,01	-0,05	-0,10	-0,65	0,60	0,03
RMSE	0,16	52,42	72,52	0,86	0,28	0,80	0,15	0,87	1,35	2,25	3,36	17,63	14,77	30,50
r^2	0,91	0,90	0,85	0,81	0,85	0,87	0,85	0,94	0,91	0,99	0,85	0,99	0,99	0,93
r	0,96	0,95	0,92	0,90	0,92	0,93	0,92	0,97	0,96	0,99	0,92	0,99	0,99	0,97

^(a)pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³, H+Al, Na, Corg, CTC e V% são respectivamente potencial hidrogeniônico, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, acidez potencial, sódio, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e saturação por bases.

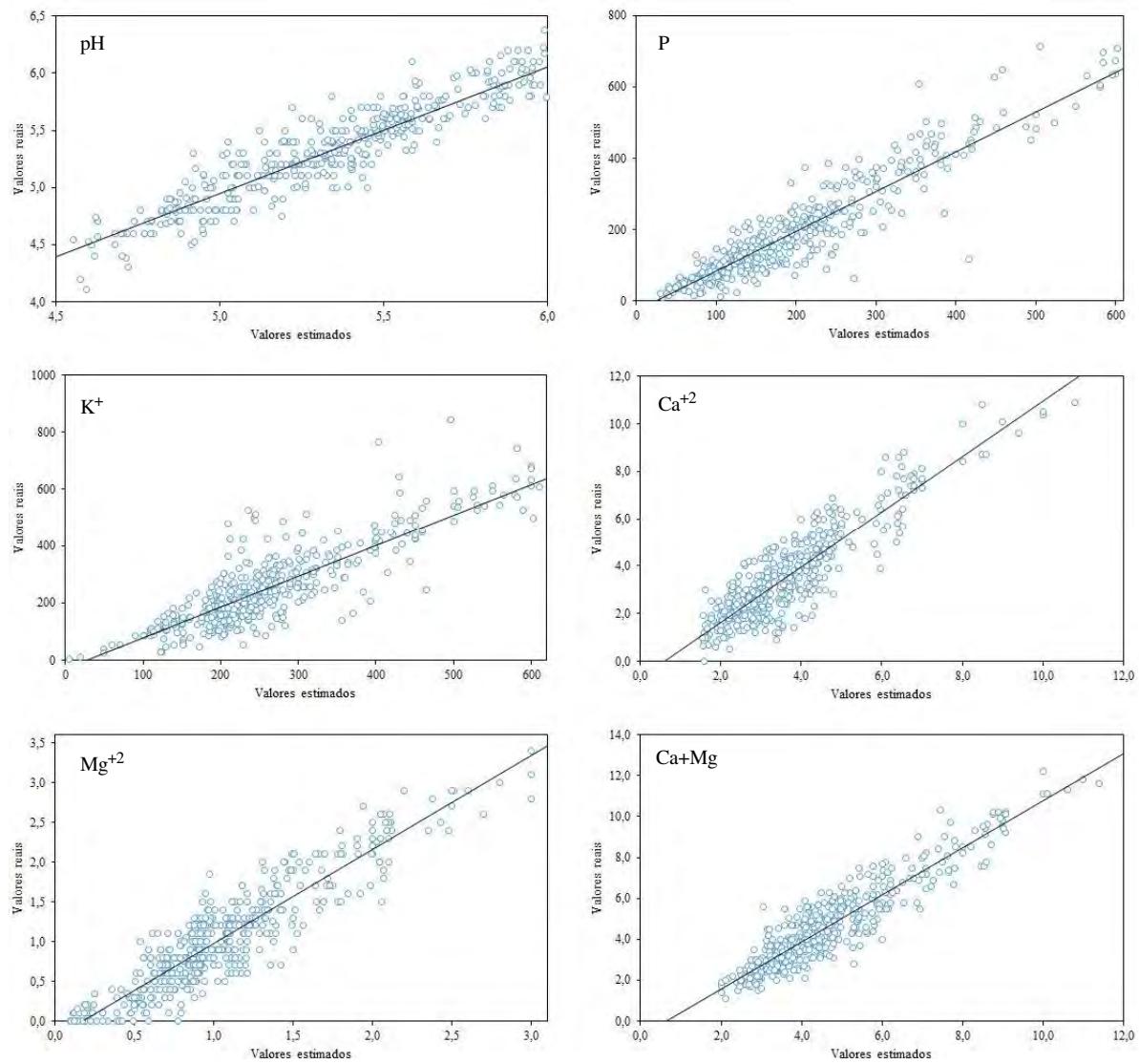


Figura 41. Validação com conjunto de dados independentes das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), magnésio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), cálcio mais magnésio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) na profundidade de 0-20 cm.

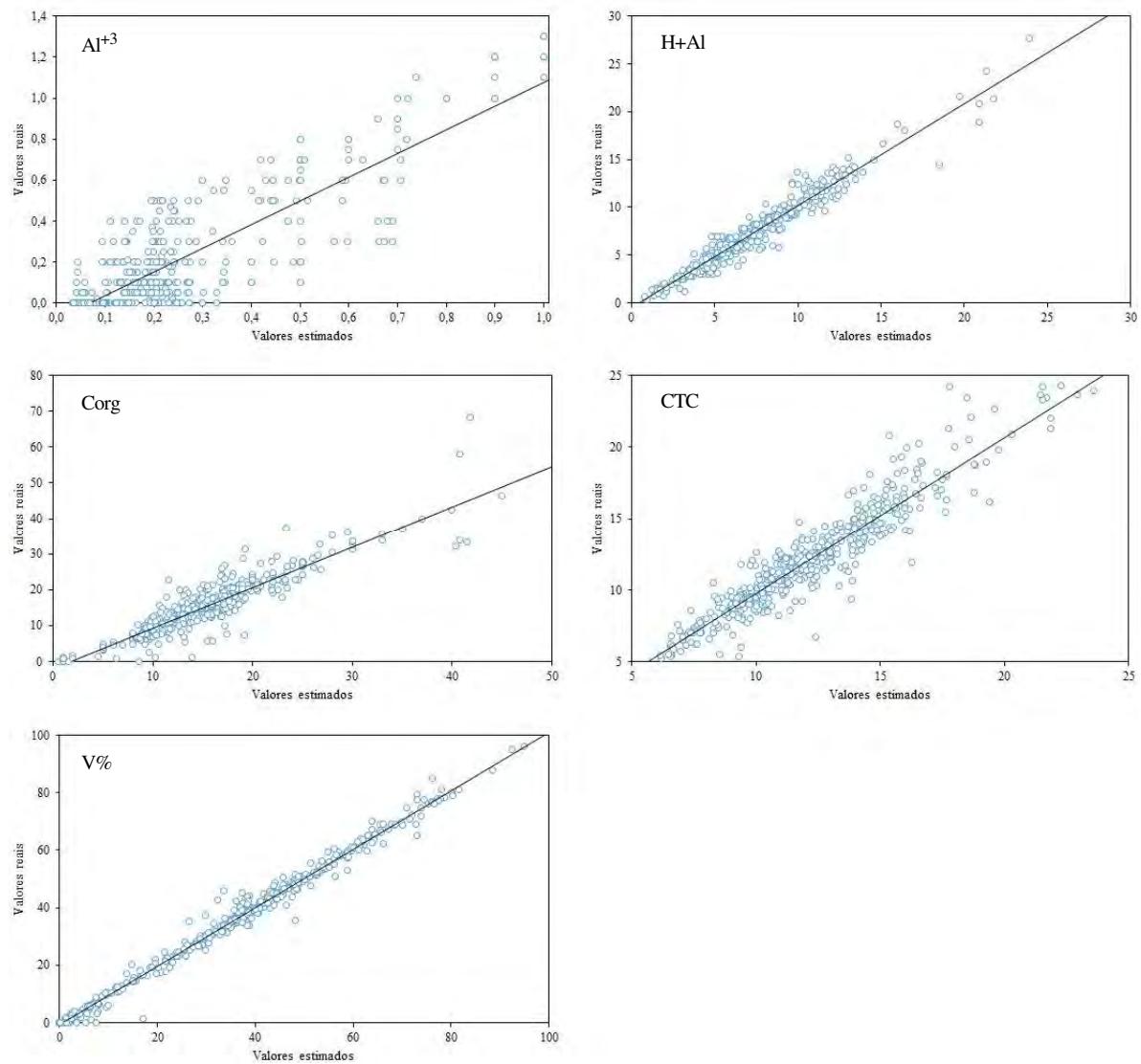


Figura 42. Validação com conjunto de dados independentes das variáveis químicas: alumínio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), acidez potencial ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.

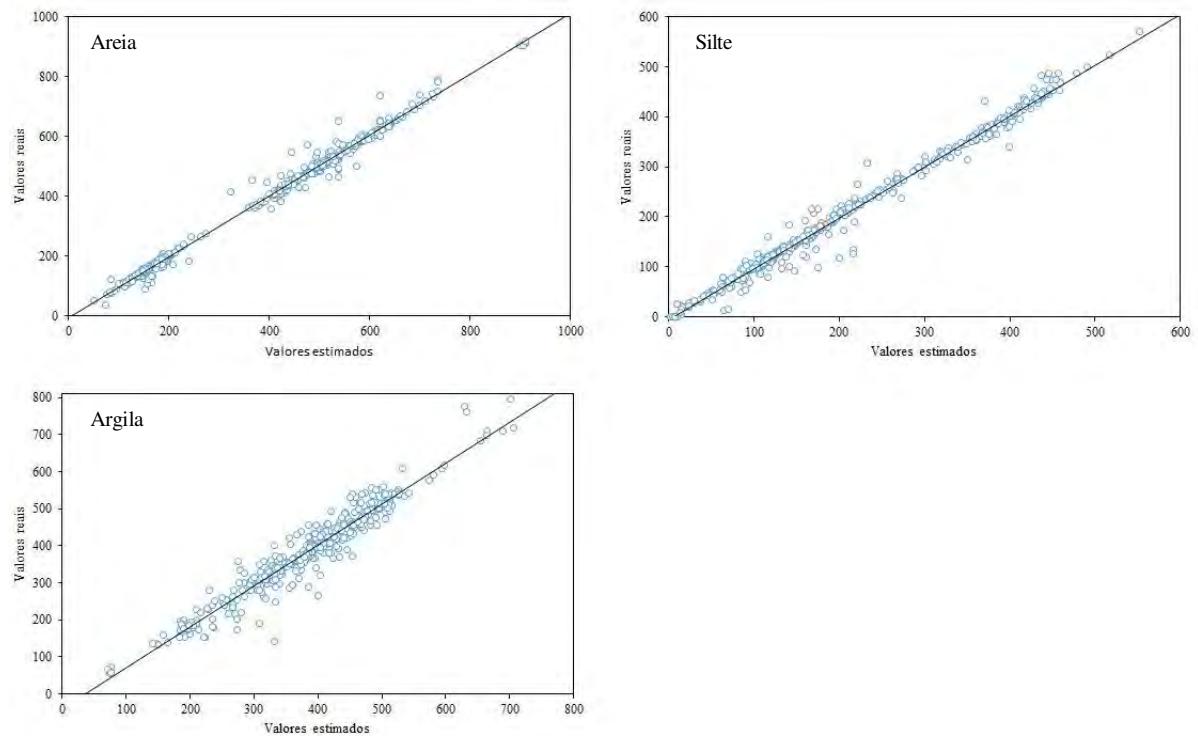


Figura 43. Validação com conjunto de dados independentes das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.

5.5.3. Variabilidade dos atributos de fertilidade e textura do solo

Foram analisadas as relações existentes, a partir dos resultados de correlação de Pearson (Tabela 19) entre os atributos químicos e a textura do solo e destes elementos com variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica), para níveis de significância de 1% e 5%. O entendimento dessas relações é importante para avaliar as alterações ocorridas nos atributos químicos do solo decorrentes do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, em agroecossistemas de montanha, quando comparar-se aos valores obtidos em áreas com baixa atividade antrópica (Capítulo II).

Tabela 19. Coeficientes de correlação de Pearson entre os atributos químicos (pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, Al⁺³, H+Al, Corg, V%, CTC), atributos granulométricos (areia, silte e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica - TWI).

pH	pH	P	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Ca+Mg	Al ⁺³	H+Al	Corg	CTC	V%	Argila	Areia	Silte
	1													
P	0,32**	1												
K ⁺	0,20**	0,37**	1											
Ca ⁺²	0,40**	0,44*	0,33**	1										
Mg ⁺²	0,41**	0,28**	0,32**	0,35**	1									
Ca+Mg	0,44**	0,38**	0,36**	0,95**	0,66**	1								
Al ⁺³	-0,61**	-0,30	-0,26	-0,34**	-0,32**	-0,38**	1							
H+Al	-0,56**	-0,28**	0,17	0,37**	-0,21*	0,24**	0,42**	1						
Corg	-0,38**	-0,23*	0,12	0,37	0,19**	0,46**	0,31**	0,65**	1					
CTC	0,45**	0,29	0,14	0,59	0,23	0,60**	-0,20*	0,87**	0,60**	1				
V%	0,35*	0,23*	0,36**	0,35**	0,42**	-0,13*	-0,26**	0,41**	0,34**	-0,33**	1			
Argila	-0,34**	-0,20*	-0,25	-0,28*	-0,23**	0,19**	0,19**	0,27**	0,21**	0,25**	-0,46**	1		
Areia	0,43**	0,15	0,24*	-0,29*	0,11*	-0,22**	-0,33**	-0,22**	-0,30**	-0,18*	0,59**	-0,74**	1	
Silte	-0,38**	-0,17*	-0,18*	-0,26*	-0,13**	-0,24**	0,31**	0,14	0,26**	-0,23**	-0,48**	0,24**	-0,83**	1
Elevação	-0,44**	-0,20*	-0,23*	-0,41**	-0,20**	-0,38**	0,44**	0,13	-0,18*	-0,30**	0,14*	-0,16*	-0,22**	0,15**
Declividade	-0,32**	-0,24*	-0,29*	-0,38**	-0,32*	-0,39**	0,28	-0,17	-0,21*	-0,20	-0,29**	-0,14*	-0,23	0,22**
TWI	0,31*	0,24**	0,29**	0,37**	0,32*	0,41*	-0,15	0,21	0,31**	0,33*	0,20	0,14	0,17	-0,13

*Correlação é significante em nível de 5%; ** Correlação é significante em nível de 1%.

De uma maneira geral, os atributos químicos apresentaram correlações significativas entre si, possivelmente, devido à influência da atividade antrópica, atividade agrícola. Foram observadas correlações significativas entre pH com todos os atributos químicos estudados.

O pH apresentou correlação significativa e positiva com os teores de P (0,32**), K⁺ (0,20**), Ca⁺² (0,40**), Mg⁺² (0,41**), Ca+Mg (0,44**), CTC (0,45**), V% (0,35*) e Areia (0,43**) e correlação significativa negativa com Al⁺³ (-0,61**), H+Al (-0,56**), Corg (-0,38**), Argila (-0,34**) e Silte (-0,38**). Indicando que nos solos agrícolas estudados, os que apresentam valores de pH mais elevados, apresentam um maior teor e maior disponibilidade desses macronutrientes. Enquanto que o aumento dos teores de Al⁺³, H+Al, Corg nos solos, acarreta a elevação da acidez potencial do solo e consequente redução nos valores de pH. Com aumento da acidez do solo, ocorre a liberação de Al⁺³ pela ruptura dos minerais secundários e sua hidrólise, produz íons H⁺.

Ainda foram observadas correlações significativas de P com K⁺ (0,37**), Ca⁺² (0,44*), Mg⁺² (0,28**), Ca+Mg (0,38**), H+Al (-0,28**), Corg (-0,23*) e V% (0,23*); de K⁺ com Ca⁺² (0,33**), Mg⁺² (0,32**), Ca+Mg (0,36**) e V% (0,36**); de Ca⁺² com Mg⁺² (0,35**), Ca+Mg (0,95**), Al⁺³ (-0,34**), H+Al (0,37**) e V% (0,35**); de Mg⁺² com Ca+Mg (0,66**), Al⁺³ (-0,32**), H+Al (-0,021*), Corg (0,19**) e V% (0,42**); de Ca+Mg com Al⁺³ (-0,38**), H+Al (0,24**), Corg (0,46**), CTC (0,60**) e V% (-0,13*); de Al⁺³ com H+Al (0,42**), Corg (0,31**), CTC (-0,20*) e V% (-0,26**); de H+Al com Corg (0,65**), CTC (0,87**) e V% (0,41**); de Corg com CTC (0,60**) e V% (0,34**); e de CTC com V% (-0,33**).

Observou-se também correlação significativa e negativa de argila com pH (-0,34**), P (-0,20*), K⁺ (-0,25*), Ca⁺² (-0,28*), Mg⁺² (-0,23**), Ca+Mg (-0,19**) e V% (-0,46**), o que indica, possivelmente, que nos solos com maiores teores de argila e menores valores de pH, existe uma menor disponibilidade desses nutrientes, muito, provavelmente, pelo aumento do número de sítios de adsorção desses nutrientes. Mesma tendência encontrada ao estudar variabilidade espacial da fertilidade em solos em condições naturais.

Ainda foram observadas correlação significativa e positiva de argila com Al⁺³ (0,19**), H+Al (0,27**), Corg (0,21**) e CTC (0,25**) e também correlação significativa e negativa de areia com Al⁺³ (-0,33*), H+Al (-0,22**), Corg e (-0,30*) e CTC (-0,18*), o que indica que assim como nos solos em condições naturais (Capítulo II), quanto maior o conteúdo de argila e Corg, maiores serão os teores de Al⁺³, H+Al, e CTC.

Nos solos naturais, foram observadas relações (correlação significativa e positiva entre silte e P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ca+Mg, V% e CTC) que indicaram uma influência do material de origem dos solos da área de estudo, principalmente, dos Cambissolos Háplicos, que em geral estão associados aos Argissolos e aos Latossolos Vermelho-Amarelos. Entretanto, nos solos agrícolas tem-se que essas relações são inversas, onde silte apresentou correlação significativa e negativa com P (-0,17*), K⁺ (-0,18*), Ca⁺² (-0,26*), Mg⁺² (-0,13*), Ca+Mg (-0,24*), V% (-0,48*) e CTC (-0,23*), mostrando que a mineralogia do material de origem dos solos da área de estudo não estão contribuindo com o aumento dos teores desses elementos e que,

provavelmente, o manejo agrícola está contribuindo com esse aumento, i.e. a utilização intensiva de adubos e fertilizantes estão contribuindo com o “input” desses elementos no solo.

Ainda foram observadas correlações significativas da elevação com pH (-0,44**), P (-0,20*), K⁺ (-0,23*), Ca⁺² (-0,41**), Mg⁺² (-0,20**), Ca+Mg (-0,38**) e Corg (-0,18*); de declividade com pH (-0,32**), P (-0,24*), K⁺ (-0,29*), Ca⁺² (-0,38**), Mg⁺² (-0,32*), Ca+Mg (-0,39**) e Corg (-0,21*); e de TWI com pH (0,31*), P (0,24**), K⁺ (0,29**), Ca⁺² (0,37**), Mg⁺² (0,32*), Ca+Mg (0,41*) e Corg (0,31*). Esses resultados indicam que o relevo, provavelmente, junto com o manejo agrícola estão contribuindo com o incremento desses elementos nas parte mais baixas e menos desclivosas.

Para avaliar as relações existentes entre os atributos químicos e a textura do solo e destes elementos com variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica) realizou-se Análise de Componentes Principais (ACP) (Figura 44).

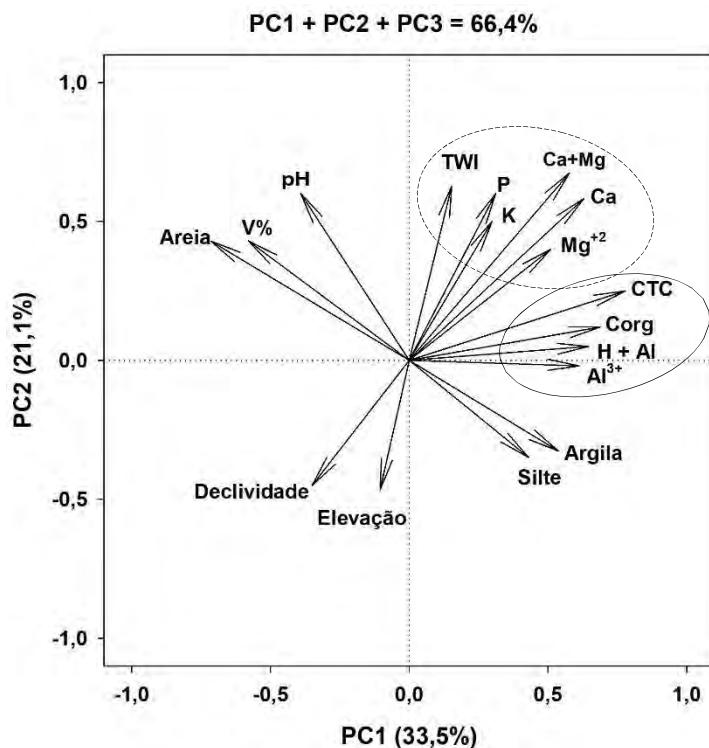


Figura 44. Componente Principal entre os atributos químicos (pH, P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ca+Mg, Al³⁺, H+Al, CTC, V% e Corg), atributos granulométricos (areia, silte e argila) e variáveis ambientais (elevação, declividade e índice de umidade topográfica - TWI).

Na ACP, foram extraídos três componentes, CP1, CP2 e CP3, para todos os elementos estudados, que foram satisfatórias explicando em conjunto mais de 66,4% da variabilidade total dos dados. A primeira componente principal (CP1), explica 33,5% da variabilidade total dos dados, apresentando uma relação estreita e positiva entre CTC, Corg, H+Al e Al³⁺ e estreita e negativa com pH, V% e areia, sendo, portanto, relacionado à matéria orgânica e acidez potencial. A segunda componente principal (CP2), relacionado à fertilidade e atributos físicos, explica 21,1% da variabilidade total dos dados, apresentando uma relação estreita e positiva com o P, K, Ca, Mg, Ca+Mg e estreita e negativa com silte e argila. E a terceira componente principal (CP3) explica 11,8% da variabilidade total dos dados, apresentando correlação com o elevação, declividade e TWI, sendo, portanto, relacionados à geomorfologia da área.

Os resultados da ACP demonstram uma relação estreita entre Al³⁺, H+Al, Corg e CTC e inversa com elevação. E também uma relação estreita P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ca+Mg com TWI e inversa com declividade e elevação, ratificando assim os resultados encontrados na análise de correlação.

Observa-se que, para P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, uma associação estreita com o índice de umidade topográfica (TWI) e inversa com declividade e elevação indicando a influência do relevo na remoção/transporte desses para a deposição nas áreas mais baixas da área. Segundo Amorim et al. (2001), o escoamento superficial favorece o transporte de nutrientes acarretando o empobrecimento gradativo dos solos e é bastante afetado pelas características do relevo local, dentre elas a declividade e a elevação e o manejo inadequado do solo.

Dinâmica parecida pode ser observada com Corg, que está associado com H+Al, CTC e Al⁺³, que também apresentaram uma relação positiva com o TWI e uma relação negativa com a elevação e a declividade, o que indica que este também está sendo removidos/transportados das partes mais altas para as partes mais baixas. Em função do uso da área há mais de 50 anos com produção de hortaliças, a origem desse carbono é, essencialmente, a aplicação massiva de cama de aviário, principal adubo orgânico disponível na região. Matos (2016) ao estudar fatores de transferência de elementos-traço do solo para plantas de couve-flor, verificou o uso frequente de cama de aviário nas áreas produtoras de hortaliças da região serrana do Estado do Rio de Janeiro. O uso de cama de aviário, como principal fonte de adubação orgânica também foi realatada por Souza (2017), Barbosa (2019) e Ribeiro (2019).

A seguir serão apresentados os mapas de krigagem para os atributos pH, P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² e Ca+Mg (Figura 45) e Al⁺³, H+Al, Corg, CTC e V% (Figura 46), sendo os mapas de krigagem elaborados de acordo com as classes de fertilidade do solo recomendadas por Freire et al. (2013) e Alvarez et al. (1999).

Foram analisadas as relações existentes entre os mapas de variabilidade espacial através da distribuição natural dos atributos avaliados, cujo seu uso permite a interpretação dos dados baseada na estrutura da dependência espacial.

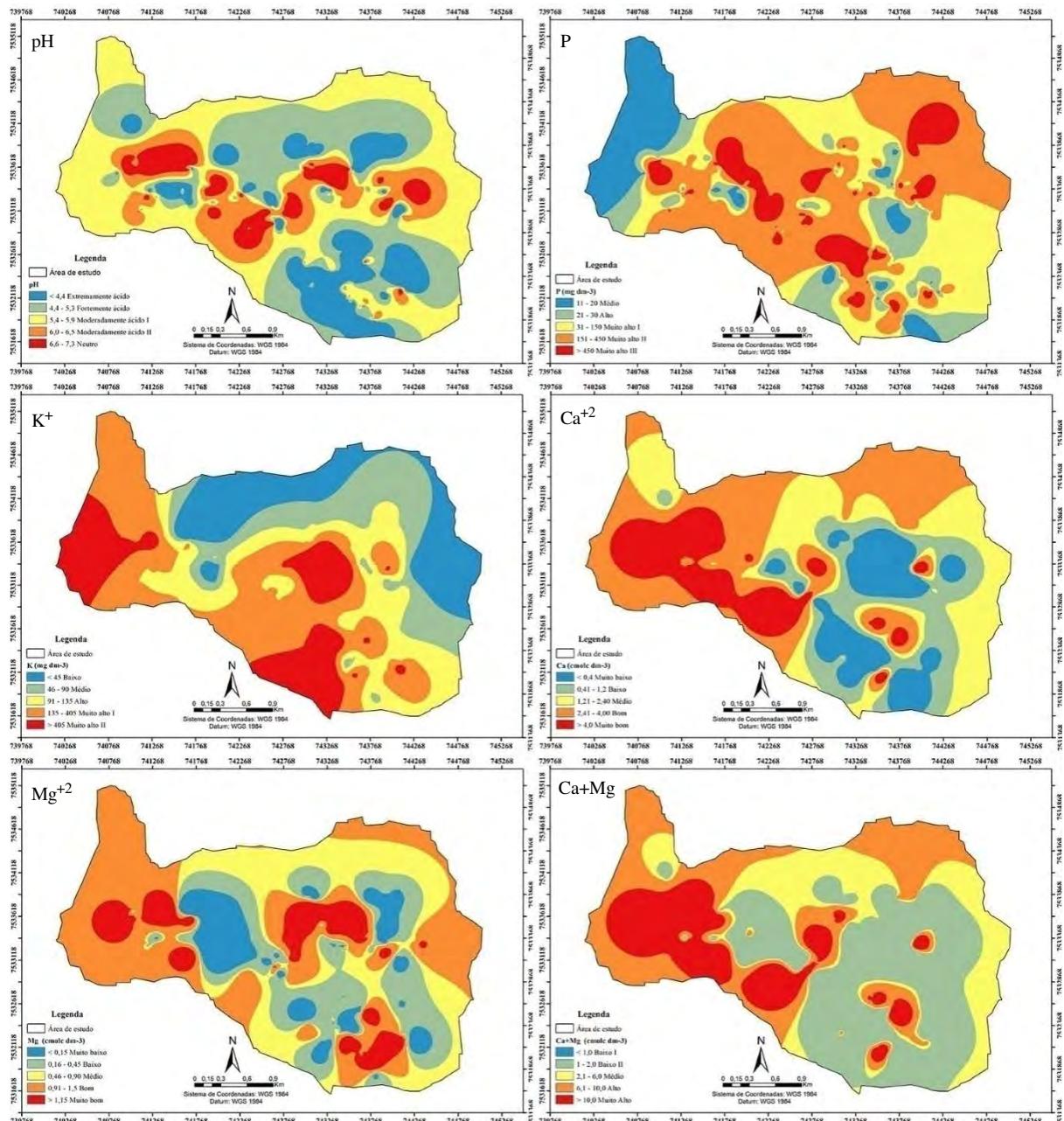


Figura 45. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm⁻³), potássio (mg dm⁻³), cálcio (cmolc dm⁻³), magnésio (cmolc dm⁻³) e cálcio mais magnésio (cmolc dm⁻³) na profundidade de 0-20 cm.

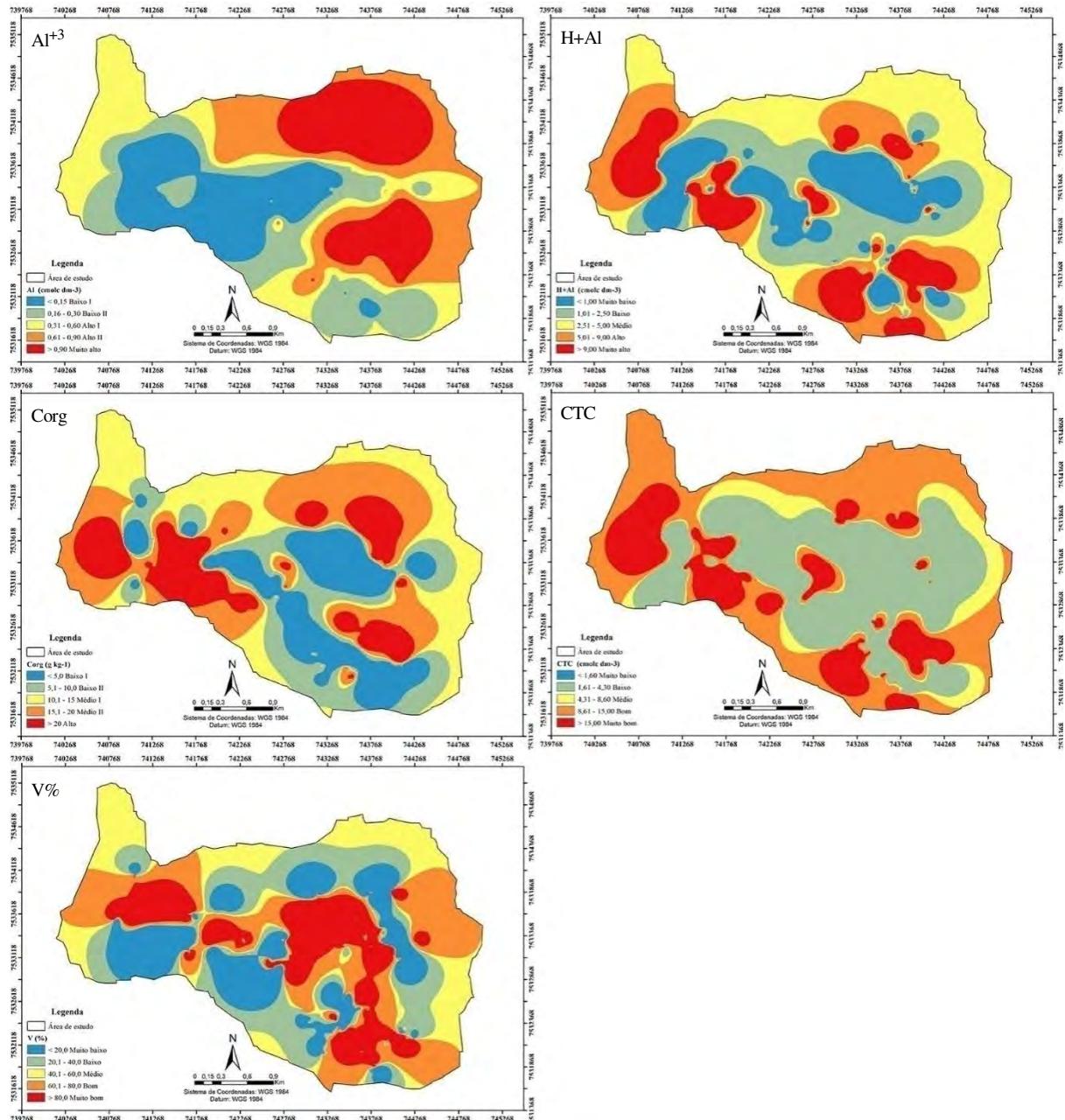


Figura 46. Mapas de krigagem ordinária das variáveis químicas: alumínio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), acidez potencial ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-0,2m.

Observando o mapa de pH (Figura 45) os valores podem ser classificados como extremamente ácido, fortemente ácido, moderadamente ácido e neutro, segundo Freire et al. (2013). No entanto, no mapa foi adotado 5 faixas: extremamente ácido ($< 4,4$); fortemente ácido ($4,4 - 5,3$); moderadamente ácido I ($5,4 - 5,9$), moderadamente ácido II ($6,0 - 6,5$) e neutro ($6,6 - 7,3$). Optou-se por adaptar a escala, pois os valores de pH estão compreendidos no intervalo de $4,1 - 6,9$.

A variabilidade espacial de pH (Figura 47) é composta por 14,6% da área classificado como extremamente ácido; 29,0% como fortemente ácido; 36,7% como moderadamente ácido I; 13,1% como moderadamente ácido II; e 6,6 % como neutro (Figura 47). Sendo que, aproximadamente, 66% da área de estudo apresentaram risco ao manejo das plantas ($< 5,3$). Estes resultados demonstram de forma inequívoca, que os problemas de fertilidade desses

solos estão, intimamente, associados à fatores ligados a acidez do solo. Como discutido em capítulo anterior (Capítulo II) esses solos apresentam uma alta acidez natural, principalmente nas partes de maior elevação. Conforme apresentado na tabela 13, o percentual de produtores que realizam calagem na área de estudo é baixo, no entanto a frequência em que eles desenvolvem essa prática também é muito baixa, normalmente, em média a cada cinco anos, justificando a acidez dos solos da microbacia.

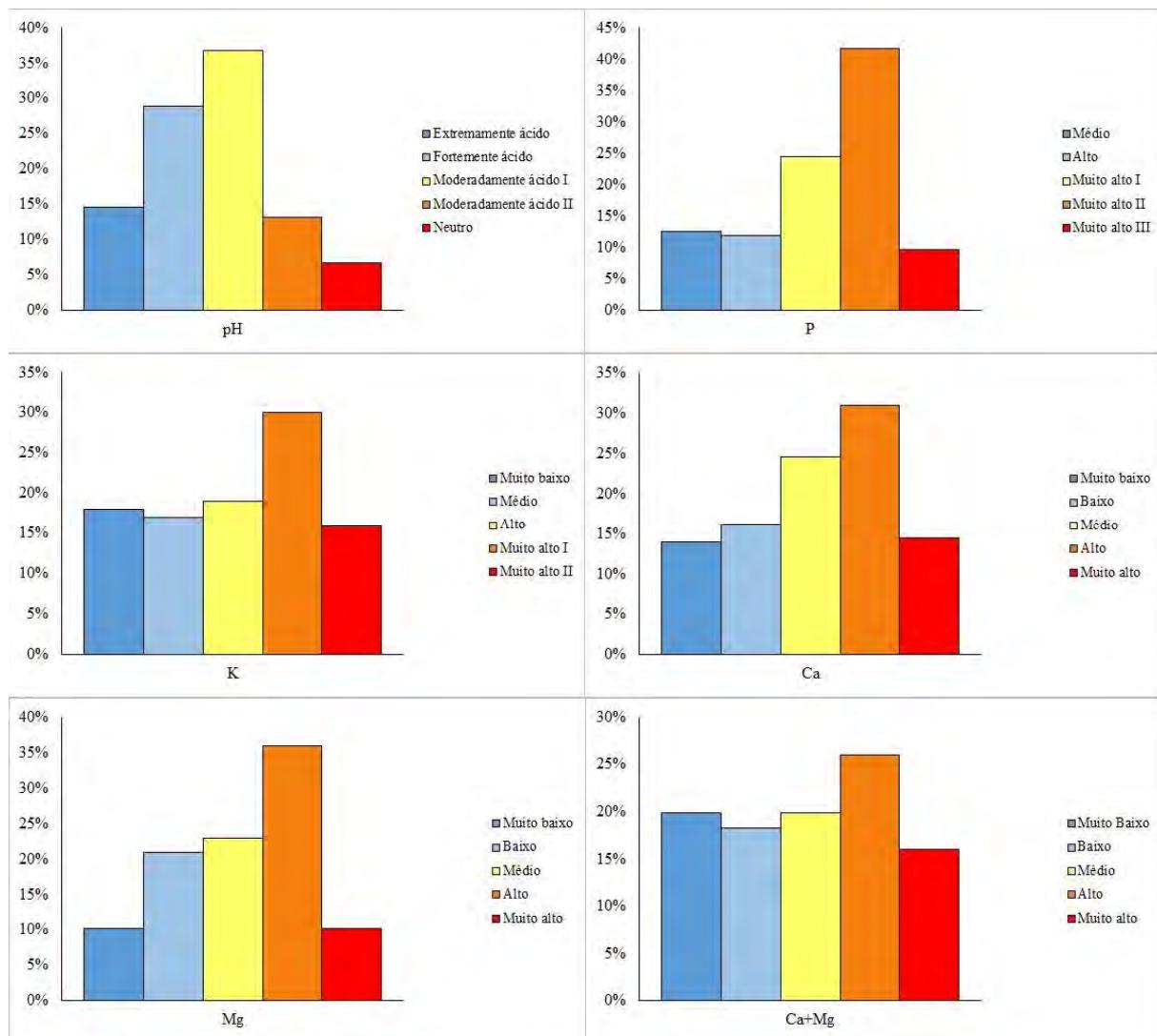


Figura 47. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: pH, fósforo (mg dm^{-3}), potássio (mg dm^{-3}), cálcio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), magnésio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), cálcio mais magnésio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) na profundidade de 0-20 cm.

Analizando o mapa de P (Figura 45) os valores podem ser classificados como médio, alto e muito alto segundo Freire et al. (2013). No entanto, no mapa foi adotado 5 faixas: médio ($11 - 15 \text{ mg dm}^{-3}$), alto ($21 - 30 \text{ mg dm}^{-3}$), muito alto I ($31 - 150 \text{ mg dm}^{-3}$), muito alto II ($151 - 450 \text{ mg dm}^{-3}$) e muito alto III ($> 450 \text{ mg dm}^{-3}$). Optou-se por adaptar essa escala, pois os valores de P estão compreendidos em um amplo intervalo ($11,1 - 1060,3,0 \text{ mg dm}^{-3}$).

A variabilidade espacial de P (Figura 47) é composta por 12,4% da área classificado como médio; 12,0% como alto; 24,4% como muito alto I; 41,6% como alto II e 9,6% como muito alto III. Perfazendo 12,4% como médio, 12,0% como alto e 75,6% como muito alto.

Avaliando o mapa de K^+ (Figura 45) observa-se a mesma tendência, onde os valores podem ser classificados como baixo e médio, alto e muito alto, segundo Freire et al. (2013). Os valores de K^+ estão compreendidos no intervalo de 3,9 – 1.362,0 mg dm⁻³. Optou-se em segmentar a classe muito alto (> 135 mg dm⁻³) em duas classes. A variabilidade espacial de K^+ (Figura 47) é composta por 17,9% da área classificado como muito baixo (≤ 45 mg dm⁻³); 17,0 como médio (46 - 90 mg dm⁻³); 19,1% como alto (91 - 135 mg dm⁻³); 30,1% como muito alto I (135 - 405 mg dm⁻³), e 15,9% como muito alto II (> 405 mg dm⁻³), perfazendo 46% como muito alto.

Verificou-se que o P obteve correlação significativa e positiva a 1% com K^+ (0,37**), correlação significativa e positiva a 1% com TWI (0,24**) correlação significativa e negativa a 1% com elevação (-0,44**) e declividade (-0,32**) (Tabela 19). Observa-se também na ACP (Figura 44) uma maior afinidade entre esses atributos. Tem-se que os valores mais elevados para esses atributos foram observados nas partes de menor declividade da área. Segundo Souza et al. (2008) um dos fatores que pode influenciar na distribuição espacial de atributos químicos é a declividade do terreno, uma vez que favorece o transporte de partículas de solo no escoamento superficial da água de chuva, principalmente, a fração argila que é a mais fina e a primeira a ser transportada.

Observando os mapas dos atributos Ca^{+2} , Mg^{+2} e $Ca+Mg$ (Figura 45), quanto à forma dos mapas, é possível identificar padrões similares de ocorrência de distribuição espacial, com maiores teores nas partes mais baixas do terreno. O que demonstra que essas variáveis apresentaram correlação espacial na área em estudo.

Analizando o mapa de Ca^{+2} (Figura 45) os valores podem ser classificados como baixo, médio, alto e muito alto segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de Ca^{+2} estão compreendidos no intervalo de 0,0 - 10,9 cmol_c dm⁻³. A variabilidade espacial de Ca^{+2} (Figura 47) é composta por 14,0% da área classificado como muito baixo ($\leq 0,4$ cmol_c dm⁻³); 16,1% como baixo (0,41 - 1,20 cmol_c dm⁻³); 24,6% como médio (1,21 - 2,40 cmol_c dm⁻³); 31,0% como alto (2,41 - 4,00 cmol_c dm⁻³); e 14,4% como muito alto ($> 4,00$ cmol_c dm⁻³).

Avaliando o mapa de Mg^{+2} (Figura 45) os valores podem ser classificados como muito baixo, baixo, médio, alto e muito alto, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de Mg^{+2} estão compreendidos no intervalo de 0,0 - 4,2 cmol_c dm⁻³. A variabilidade espacial de Mg^{+2} (Figura 47) é composta por 10,1% da área classificado como muito baixo ($\leq 0,15$ cmol_c dm⁻³); 21,0% como baixo (0,16 - 0,45 cmol_c dm⁻³); 22,8% como médio (0,46 - 0,90 cmol_c dm⁻³); 35,9% como alto (0,91 - 1,50 cmol_c dm⁻³); e 10,1% muito alto ($> 1,50$ cmol_c dm⁻³).

Observando o mapa de $Ca+Mg$ (Figura 45) os valores podem ser classificados como baixo, médio e alto, segundo Freire et al. (2013). No entanto, no mapa foi adotado 5 faixas: muito baixo ($< 1,0$ cmol_c dm⁻³), baixo (1,0 - 2,0 cmol_c dm⁻³), médio (2,1 - 6,0 cmol_c dm⁻³), alto (6,1 - 10,0 cmol_c dm⁻³) e muito alto ($> 10,0$ cmol_c dm⁻³). Optou-se por adaptar a escala, pois os valores de $Ca + Mg$ estão compreendidos no intervalo de 1,1 - 12,2 cmol_c dm⁻³.

A variabilidade espacial de $Ca+Mg$ (Figura 47) é composta por 29,8% da área classificado como baixo; 36,4% como baixo; 19,9% como médio; 26,0% como alto; e 16% como muito alto.

Analizando-se o mapa de V% (Figura 46) os valores podem ser classificados como muito baixo, baixo, médio, bom e muito bom, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de V% estão compreendidos no intervalo de 0,0 - 96,0%. A variabilidade espacial de V% (Figura 48), em ordem de importância, é composta por 19,8% da área classificado como muito baixo ($\leq 20\%$); 19,6% como baixo (20,1 - 40,0%); 19,5% como médio (40,01 - 60,0%); 23,2% como bom (60,1 - 80,0%); e 17,8% como muito bom ($> 80,0\%$) (Figura 48). Onde 48% da área de estudo se classifica como distrófico ($V < 50\%$) e 52% da área se classificam como eutróficos ($V \geq 50\%$). A saturação por bases é um excelente indicativo das condições gerais de fertilidade do solo, onde um V% baixo significa que há pequenas quantidades de cátions,

como Ca^{+2} , Mg^{+2} , saturando as cargas negativas dos coloides e que a maioria delas está sendo neutralizada por H^{+} e Al^{+3} . Os solos com essas características, normalmente são ácidos.

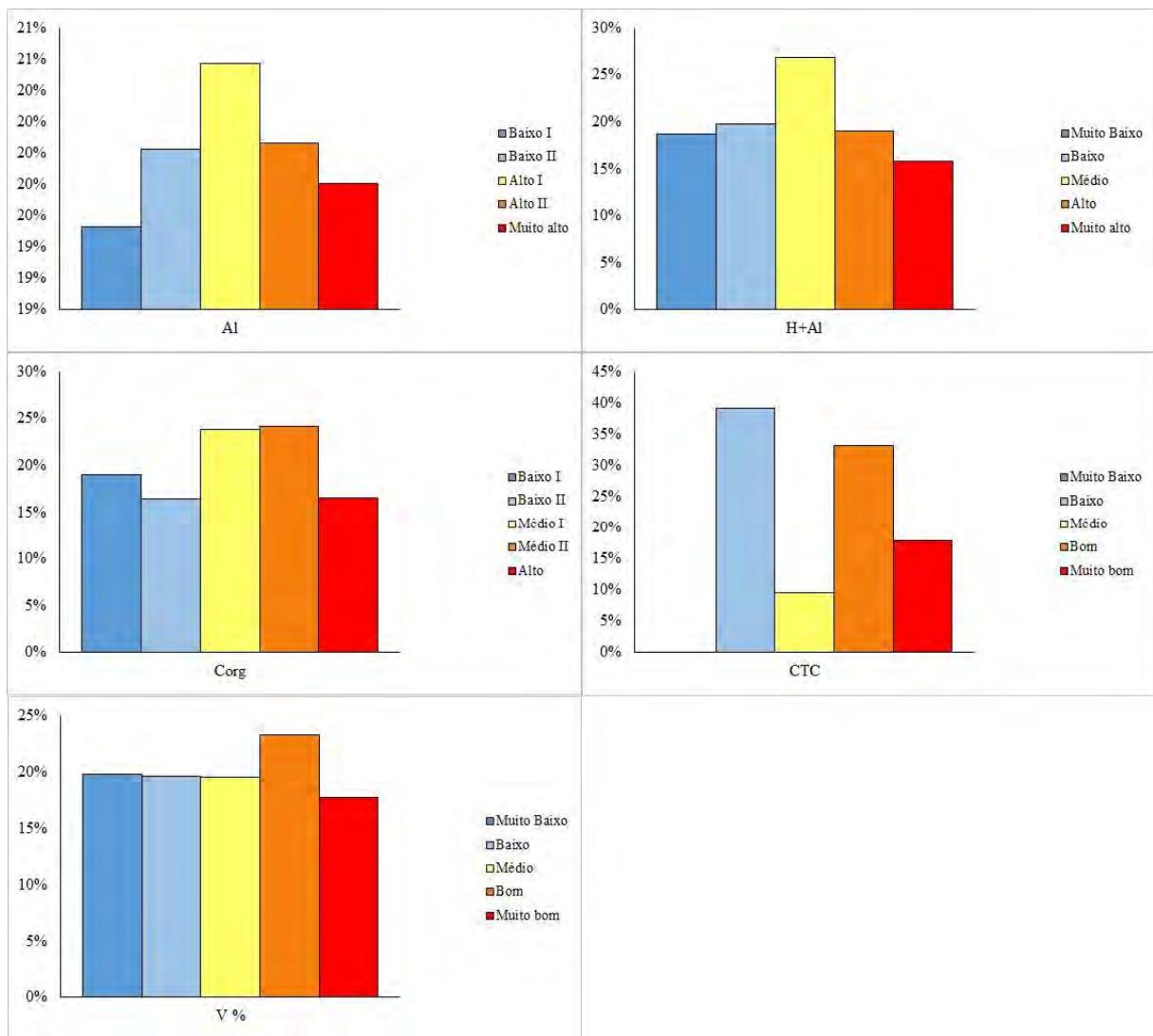


Figura 48. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis químicas: alumínio ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), acidez potencial ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), carbono orgânico (g kg^{-1}), capacidade de troca catiônica ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e saturação por bases (%) na profundidade de 0-20 cm.

Observa-se certa similaridade nos mapas de Al^{+3} e H+Al , sendo seus maiores valores encontrados no local onde apresentavam baixos valores de Ca^{+2} , Mg^{+2} , V% e pH. Resultado semelhante foi obtido por Lima et al. (2010). Os maiores valores de Al foram encontrados nas regiões de menor valor do pH, isso ocorre porque a solubilidade do alumínio diminui com o aumento do pH (PEREIRA et al., 2000; DADALTP E FULLIN, 2001).

Avaliando o mapa de Al^{+3} (Figura 46) os valores podem ser classificados como baixo e alto, segundo Freire et al. (2013). No entanto, optou-se em segmentar a classe baixo (0 - 0,3 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) em duas classes; a classe alto ($> 0,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) em duas classes; e criar uma outra classe, no entanto respeitando o limite crítico das classes: baixo I ($\leq 0,15 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), baixo II (0,16 - 0,30 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), alto I (0,31 - 0,60 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), alto II (0,61 - 0,90 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e muito alto ($> 0,90 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Os valores de Al estão compreendidos no intervalo de 0,0 - 2,1 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

A variabilidade espacial de Al^{+3} (Figura 48) é composta por 19,5% da área classificada como baixo I; 20,0% como baixo II; 20,6% como alto I; 20,1% como alto II; e 19,8% como muito alto (Figura 48). Perfazendo 39,5% como baixo, 40,7% como alto e 19,8% como muito alto. Cabe salientar que 60,5% da área de estudo apresenta valores acima do considerado prejudicial às plantas ($0,30 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$).

Observando o mapa de $\text{H}+\text{Al}$ (Figura 46) os valores podem ser classificados como muito baixo, baixo, médio, alto e muito alto, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de $\text{H}+\text{Al}$ estão compreendidos no intervalo de $0,3 - 27,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A variabilidade espacial de $\text{H}+\text{Al}$ (Figura 48) é composta por 18,7% da área classificado como muito baixo ($\leq 1,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 19,7% como baixo ($1,01 - 2,50 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 26,8% como médio ($2,51 - 5,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 19,0% como alto ($5,01 - 9,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); e 15,7% como muito alto ($> 9,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$).

Analizando o mapa de Corg (Figura 46) os valores podem ser classificados como baixo, médio e alto, segundo Freire et al. (2013). No entanto, optou-se em segmentar a classe baixo (até 10 g kg^{-1}) em duas classes; a classe médio ($11 - 20 \text{ g kg}^{-1}$) em duas classes, no entanto respeitando o limite crítico das classes: baixo I ($\leq 5,0 \text{ g kg}^{-1}$), baixo II ($5,1 - 10,0 \text{ g kg}^{-1}$), médio I ($10,1 - 15,0 \text{ g kg}^{-1}$) e médio II ($15,1 - 20,0 \text{ g kg}^{-1}$). Os valores de Corg estão compreendidos no intervalo de $0,0 - 80,6 \text{ g kg}^{-1}$.

A variabilidade espacial de Corg (Figura 48) é composta por 19,0% como baixo I; por 16,4% como baixo II; 23,9% como médio I; 24,1% como médio II; e 16,6% como alto ($> 20 \text{ g kg}^{-1}$) (Figura 48). Perfazendo 35,4% como baixo, 48,0% como médio e 16,6% como alto.

Observando o mapa de CTC (Figura 46) os valores podem ser classificados como baixo, médio, bom e muito bom, segundo Alvarez et al. (1999). Os valores de CTC estão compreendidos no intervalo de $3,90 - 36,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A variabilidade espacial de CTC (Figura 48) é composta por 39,2% da área classificado como baixo ($1,61 - 4,30 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 9,5% como médio ($4,31 - 8,60 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); 33,3% como bom ($8,61 - 15,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$); e 18,0% como muito bom ($> 15,00 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$).

Diante desse cenário, tem-se que o Corg contribui com o aumento da CTC, evidenciado pela correlação significativa e positiva a 1% ($0,60^{**}$). Com isso, tem que para esse grupo de atributos Al^{+3} , $\text{H}+\text{Al}$, Corg e CTC, quem condiciona a característica predominante é o Corg.

Observou-se que nos solos naturais a baixa fertilidade natural é evidente, visto que os mapas de Ca^{+2} , Mg^{+2} , $\text{Ca}+\text{Mg}$, V%, P, K^+ , CTC e Corg apresentaram teores compreendidos entre muito baixo e médios em sua maioria, devido, principalmente, à natureza do material de origem dominante na Região Serrana do Rio de Janeiro, que é de rochas gnaissicas e graníticas. Entretanto, nos solos agrícolas ao se analisar os mapas de Ca^{+2} , Mg^{+2} , $\text{Ca}+\text{Mg}$, V%, P, K^+ , CTC e Corg, foram observados teores compreendidos acima do alto e muito alto na sua maioria (45%; 46%; 42%; 41%, 88%; 65%; 51% e 16,6%). Com destaque para P e K^+ que apresentam, respectivamente 88% e 65% da área de estudo com teores altos ou muito altos.

Com a redução da fertilidade natural do solo decorrente do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, os agricultores têm utilizado cada vez mais a cama de aviário na forma “fresca” e aplicada em cobertura e, esse uso contínuo, tem provocado alguns problemas ambientais (SOUZA, 2017; GONÇALVES, 2019; RIBEIRO, 2019). O uso desse resíduo da produção avícola é muito frequente nas áreas produtoras de hortaliças da região serrana do Estado do Rio de Janeiro (MATOS, 2016). Os valores elevados de P e K observados, podem estar, diretamente, associados ao uso excessivo de fertilizantes minerais e orgânicos durante a produção das hortaliças. A diferenciação nos teores se deve ao uso do solo, onde a atividade agrícola está contribuindo com o *input* desses teores nos solos.

Os principais insumos utilizados na adubação das culturas hortícolas na área de estudo como fonte são: cama de aviário, fertilizantes fosfatados e fertilizantes potássico (RIBEIRO, 2019; GONÇALVES, 2019; SOUZA, 2017). Ainda segundo esses autores o aporte médio de P, K, Ca e Mg através da utilização desses insumos são de: 80 kg ha⁻¹ de P, 248 kg ha⁻¹ de K⁺, 577 kg ha⁻¹ de Ca⁺² e 61 kg ha⁻¹ de Mg⁺² aportados pela utilização da cama de aviário; 45 kg ha⁻¹ de P, 1 kg ha⁻¹ de K⁺, 102 kg ha⁻¹ de Ca⁺² e 1 kg ha⁻¹ de Mg⁺² aportados pela utilização de fertilizantes fosfatados; e 1 kg ha⁻¹ de P, 83 kg ha⁻¹ de K⁺, 5 kg ha⁻¹ de Ca⁺² e 1 kg ha⁻¹ de Mg⁺² aportados pela utilização de fertilizantes de potássio.

O manejo inadequado desses insumos, cama de aviário, fertilizantes fosfatados e fertilizantes potássicos podem prejudicar o meio ambiente. Onde Oliveira e Regitano (2009), salientam para aplicação inadequada pode contribuir para transportá-los, após chuvas intensas, principalmente, em áreas declivosas, por escoamento superficial para áreas de menor declividade, seja através dos colóides do solo ou em solução.

Barbosa (2019), encontrou que o uso intensivo do solo com cultivo de hortaliças, há mais de 5 décadas, provocou alterações no teor de nutrientes, metais tóxicos, herbicida oxifluorfeno, na quantidade e composição estrutural da matéria orgânica e riqueza bacteriana.

A dinâmica observada na área tem o relevo como fator importante de enriquecimento das áreas de menor declividade, ao favorecer o transporte de solo, resíduos dos insumos agrícolas utilizados, sendo esse processo potencializado pelas práticas de preparo de solo adotadas na área de estudo com preparo do solo no sentido da declividade (“morro abaixo”), levando a uma maior acumulação dos teores de P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² e Corg nas áreas de menor declividade.

Segundo Guerra et al. (2015) a declividade exerce influência direta no arraste de partículas de solo, insumos e nutrientes.

A seguir serão apresentados os mapas de krigagem para os atributos granulométricos: areia, silte e argila (Figura 49).

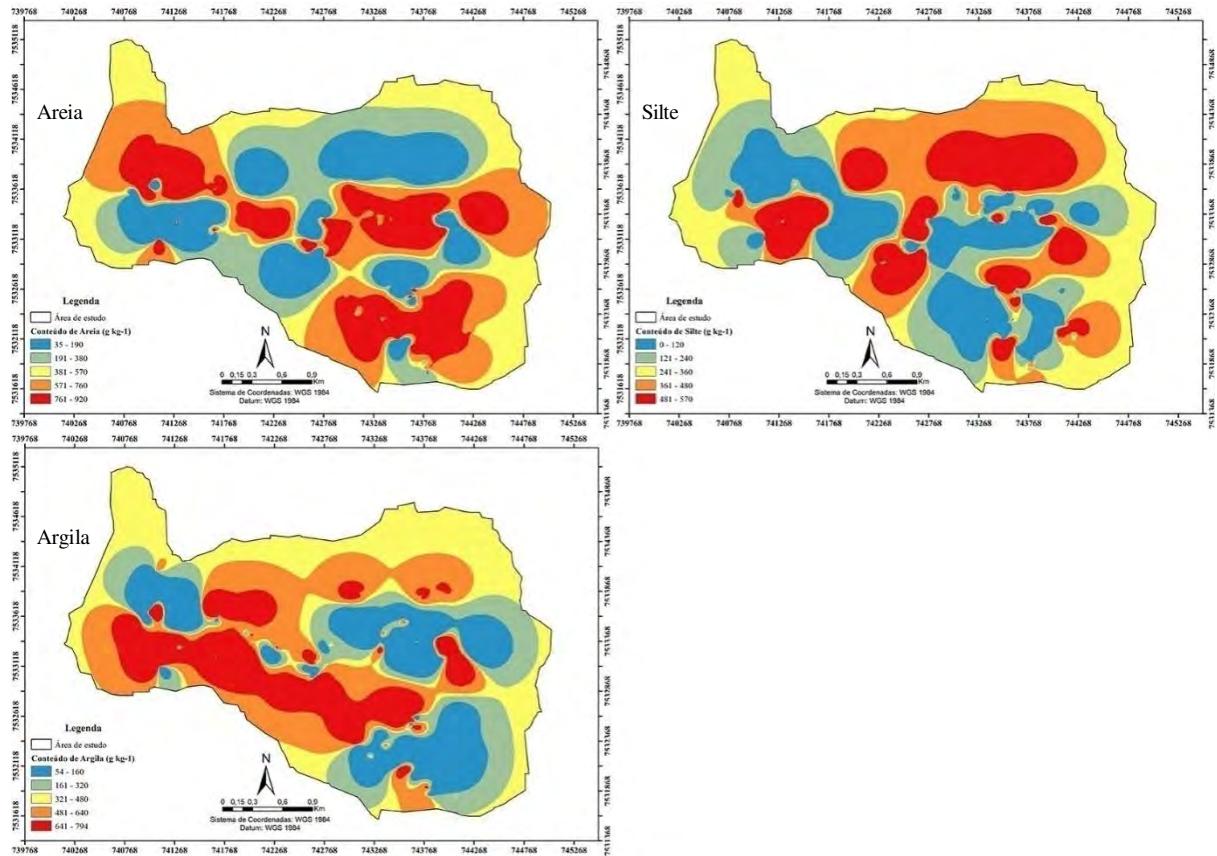


Figura 49. Mapas de krigagem ordinária das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.

Observando o mapa de distribuição do conteúdo de areia (Figura 49), os valores estão compreendidos no intervalo de 35 - 920 g kg^{-1} . A variabilidade espacial dos conteúdos de areia (Figura 50) é composta por 19,9% da área com teores variando entre 35-190 g kg^{-1} ; 17,8% com teores variando entre 191-380 g kg^{-1} ; 20,5% com teores variando entre 381-570 g kg^{-1} ; 22,5% com teores variando entre 571-760 g kg^{-1} ; e 19,3% com teores variando entre 761-920 g kg^{-1} .

Analizando o mapa de distribuição do conteúdo de silte (Figura 49), os valores estão compreendidos no intervalo de 0 - 570 g kg^{-1} . A variabilidade espacial dos conteúdos de silte (Figura 50) é composta por 19,8% com teores variando entre 0-120 g kg^{-1} ; 19,8% com teores variando entre 121-240 g kg^{-1} ; 21,1% com teores variando entre 241-360 g kg^{-1} ; 21,2% com teores variando entre 361-480 g kg^{-1} ; e 18,0% com teores variando entre 481-570 g kg^{-1} .

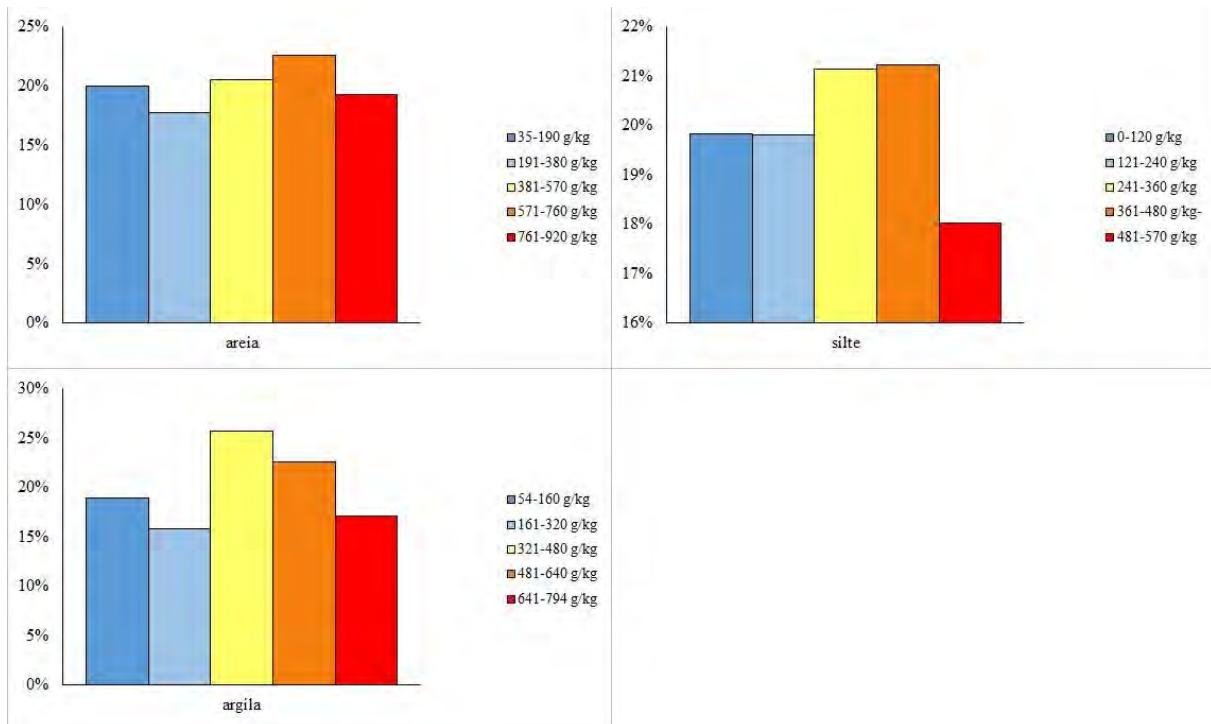


Figura 50. Histogramas com área proporcional às frequências de classes das variáveis granulométricas: areia (g kg^{-1}), silte (g kg^{-1}) e argila (g kg^{-1}) na profundidade de 0-20 cm.

Avaliando o mapa de distribuição do conteúdo de argila (Figura 49), os valores estão compreendidos no intervalo de 54 - 794 g kg^{-1} . A variabilidade espacial dos conteúdos de argila (Figura 50) é composta por 18,9% com teores variando entre 54-160 g kg^{-1} ; 15,8% com teores variando entre 161-320 g kg^{-1} ; 25,6% com teores variando entre 321-480 g kg^{-1} ; 22,6% com teores variando entre 481-640 g kg^{-1} ; e 17,1% com teores variando entre 641-794 g kg^{-1} .

Os mapas das frações granulométricas areia e argila apresentam uma semelhança nos padrões de localização de ocorrência dos maiores e menores valores desses atributos; porém, em diferentes proporções de área. A variabilidade espacial do silte apresenta-se com distribuição contrária à distribuição dos valores de areia e/ou argila, ou seja, onde se observam maiores concentrações de areia e/ou argila, menores as concentrações de silte, e vice-versa. Esse padrão de distribuição também foi observado ao se estudar a variabilidade dos atributos granulométricos em áreas não antrópicas, Capítulo II. Souza et al. (2004) e Bottega et al. (2013) ao desenvolverem estudos a respeito da variabilidade espacial de atributos do solo encontraram resultados semelhantes com os encontrados nesse estudo, onde as frações do solo, geralmente, apresentam comportamento inverso, principalmente de distribuição.

Observando a Figura 5, podemos notar que a maior parte da área de estudo é compostas por Cambissolos Háplicos de textura argilosa ou média, localizados predominante em relevo montanhoso e forte ondulado. Comparando a Figura 6 e a figura 5, podemos observar que de uma forma geral os Cambissolos Háplicos se encontram sobre as litologias ortognaisses, gaiasses e granitos, cujo apresentam em sua mineralogia a presença principalmente de feldspato potássico, plagioclásio e quartzo. Os Cambissolos Háplicos apresentam uma pedogênese pouco desenvolvida, onde é possível observar a presença de micas e feldspatos potássicos na fração areia desse solo, foi encontrada correlação significativa e positiva a 5% de areia com K^+ (0,24*). Fato esse que demonstra uma pequena transformação do material de origem do solo e um baixo grau de intemperismo sobre esse material, pois são solos que ainda estão em processo intermediário de formação.

Como observado no Capítulo II, normalmente, os Cambissolos estão associados na paisagem aos Latossolos, que em situações naturais como as observadas no mencionado capítulo, observou-se correlações que indicaram uma influência do material de origem dos solos da área de estudo, principalmente, dos Cambissolos. Cabe destacar que os Latossolos são solos altamente intemperizados (processo de latolização), cuja a fertilidade natural é baixa e acidez forte.

5.6. CONCLUSÕES

- Foi evidenciada duas fontes principais de variabilidade na distribuição espacial da fertilidade: uma associada as atividades agrícolas, através do uso massivo de agroquímicos, principalmente, adubos fosfatados, potássicos e cama de aviário, e o manejo inadequado do solo (preparo no sentido da pendente), estão contribuindo para o aumento dos teores de nutrientes do solo. E a segunda associada pelo relevo local. Onde, esses dois fatores em conjunto determinam maior acumulação de P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² e Corg nas partes mais baixas do relevo.
- O uso intensivo do solo com hortaliças promoveu aumento nos teores P, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² e Corg e quando comparado com as áreas de vegetação natural sem atividade antrópica.
- A acidez evidenciada dos solos agrícolas, se deve a baixa frequência de uso da calagem pelos agricultores.

6. CAPÍTULO IV

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM
AGROECOSSISTEMAS DE MONTANHA, NOVA FRIBURGO-RJ**

6.1. RESUMO

No estudo de contaminação de solo, a utilização de modelos como ferramenta para a predição de teores de metais pesados no solo visa auxiliar a tomada de decisão através de métodos de previsão rápidos e precisos, que forneçam informações de alta qualidade. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho de três métodos de mineração de dados - *Boosted Regression Trees* (BRT), *Random Forest* (RF) e *Artificial Neural Networks* (ANN) - com o *software* R para prever teores de metais pesados Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nos solos da microbacia de Barracão dos Mendes, município de Nova Friburgo - RJ. Além de identificar quais fatores são responsáveis pela as alterações na variabilidade espacial ocorridas nesses metais. Foram utilizados como covariáveis preditoras: atributos do terreno; dados de sensoriamento remoto (Landsat 8); mapas temáticos (solo, uso e ocupação, e material de origem). Um conjunto de dados de validação independente foi utilizado para testar o desempenho dos modelos e como indicadores de desempenho foram utilizados erro médio quadrático (RMSE), o desvio das médias (MBE) o coeficiente de determinação (r^2) e o coeficiente de correlação de Pearson (r). Os resultados indicaram melhor desempenho do modelo RF comparado aos modelos BRT e ANN. O modelo RF produziu os menores erros de predição (MBE, RMSE), maiores r^2 e r para todos os metais em estudo. Em geral, os atributos do terreno tiveram maior influência como covariáveis preditoras do que os mapas de solos e uso do solo. Os resultados obtidos sugerem que a utilização do método de RF constitue uma abordagem promissora na previsão da distribuição espacial dos teores de metais pesados nos solos da área de estudo. As concentrações médias dos metais pesados foram todas mais altas que os valores de referência de qualidade, com exceção das concentrações de Cr, Co, Ni e Mn, sendo a concentração média de Cd maior na ordem de dez vezes. As fontes antropogênicas tiveram um efeito direto nas concentrações dos metais pesados nos solos da área de estudo, onde o manejo agrícola contribuiu para entrada de quantidades elevadas de metais pesados no solo. Foram identificadas três fontes de variação na distribuição dos teores dos metais pesados: uma caracterizada pelo relevo; outra pela litologia, e a terceira pela utilização massiva de agroquímicos. Estes fatores estão contribuindo para o *input* de grandes quantidades de metais pesados no solo que juntos associados ao transporte de partículas mais fina do solo, bem como, na sua acumulação nas partes mais baixas do relevo, onde está ocorrendo o maior enriquecimento de metais. Os resultados demonstram que a área de estudo apresenta contaminação para os metais pesados Fe, Al, Co, Cu, Zn, Ni, Pb e Cd.

Palavras chave: Metais pesados. Boosted regression trees. Random forest. Artificial neural network. Mapeamento de solos.

6.2. ABSTRACT

In the study of soil contamination, the use of models as a tool for the prediction of heavy metal contents in the soil aims to assist decision making through fast and accurate forecasting methods, which provide high quality information. In this context, the objective of this study was to evaluate the performance of three methods of data mining - Boosted Regression Trees (BRT), Random Forest (RF) and Artificial Neural Networks (ANN) - with software R to predict levels of heavy metals Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in the soils of the Barracão dos Mendes watershed, municipality of Nova Friburgo - RJ. In addition to identifying which factors are responsible for the changes in spatial variability occurring in these metals. The following covariates were used: land attributes; remote sensing data (Landsat 8); soil maps; of use and occupation, and source material. A set of independent validation data was used to test the performance of the models and as performance indicators, mean square error (RMSE), deviation from the means (MBE), coefficient of determination (r^2) and Pearson's correlation coefficient were used. (r). The results indicated better performance of the RF model compared to the BRT and ANN models. The RF model produced the smallest prediction errors (MBE, RMSE), highest r^2 and r for all metals under study. In general, the attributes of the terrain had a greater influence as predictive covariates than the soil and land use maps. The results obtained suggest that the use of the RF method constitutes a promising approach in predicting the spatial distribution of heavy metal contents in the soils of the study area. The average concentrations of heavy metals were all higher than the quality reference values, with the exception of the concentrations of Cr, Co, Ni and Mn, with the average Cd concentration being higher in the order of ten times. Anthropogenic sources had a direct effect on the concentrations of heavy metals in the soils of the study area, where agricultural management contributed to the entry of high amounts of heavy metals into the soil. Three sources of variation in the distribution of heavy metal contents were identified: one characterized by relief; another for lithology, and the third for the massive use of agrochemicals. These factors are contributing to the input of large quantities of heavy metals in the soil that together associated with the transport of finer particles of the soil, as well as in their accumulation in the lower parts of the relief, where the greatest metal hardening is taking place. The results demonstrate that the study area presents contamination for the heavy metals Fe, Al, Co, Cu, Zn, Ni, Pb and Cd.

Key words: Heavy metals. Boosted regression trees. Random forest. Artificial neural network. Digital mapping of soils.

6.3. INTRODUÇÃO

Para o estudo da dinâmica dos metais pesados em solos, assim como, para o monitoramento de áreas, potencialmente, contaminadas, faz-se necessário o conhecimento da distribuição espacial desses elementos tóxicos no solo, seja sua origem litogênica (estudo feito no Capítulo I) ou antropogênica.

A importância do estudo dos teores de metais pesados no solo, se fundamenta na necessidade do conhecimento da dinâmica de metais nos solos, pois somente assim haverá a possibilidade do entendimento da mobilidade e biodisponibilidade destes elementos, assim como a sua distribuição no ambiente e a transferência para a cadeia alimentar, possibilitando ainda a utilização de práticas preventivas, e/ou corretivas de forma mais eficiente (BIONDI, 2010). De acordo com Guo et al. (2006) a maioria dos metais pesados não sofre degradação, seja ela microbiana ou química, e, por esse motivo, suas concentrações no solo persistem por um longo período após a sua entrada, atribuindo a esses elementos a característica de persistência.

Os metais pesados no solo têm ocorrência natural nos solos e seus teores dependem, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, como visto no 1º capítulo, através das interpretações dos mapas de distribuição dos teores naturais de metais, além da influência da litologia, da composição mineralógica da fração argila e do relevo nos solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro. Somado a esses teores naturais, tem-se os acréscimos relevantes oriundos de atividades antrópicas, como será estudado nesse capítulo, principalmente, da agricultura. Nilsson (1991), salienta para o fato de que os teores, geralmente, encontrados em solos contaminados, principalmente por atividades agropecuárias, serem baixos. No entanto, devido a característica de persistência e bioacumulação dos metais pesados, em uma perspectiva de longo prazo, podem ser encontrados teores elevados provenientes de um acúmulo ao longo de anos de utilização desse solo.

Dessa forma, as relações entre essas informações constituem a base para análise dos padrões de ocorrência dos metais pesados nos solos que apresentam atividade agrícola intensiva, e também para o estudo dos fatores que influenciam, diretamente, na distribuição desses metais nesses solos. O uso de informações espaciais de tipo de solos, litologia, uso do solo, assim como diversas características ambientais (morfométricas e hidrológicas) e imagens de satélites podem auxiliar o mapeamento digital de metais em solos agrícolas.

O uso de ferramentais computacionais como métodos de mineração de dados, permite a manipulação e análise de dados espaciais, contribuindo para uma maior agilidade e praticidade dos mapeamentos, entre eles os de metais pesados em solos. Neste contexto, a utilização de modelos preditivos como *Boosted Regression Trees* (ELITH E LEATHWICK, 2017; RIDGEWAY, 2007), *Artificial Neural Networks* (BERGMEIR E BENÍTEZ, 2012; ZELL et al., 1994), e *Random Forest* (BREIMAN, 2002; 2001) podem extrair valiosas informações de um conjunto de dados disponível (BEHRENS et al., 2005).

Diversos trabalhos utilizando esses métodos de mineração de dados na predição de diferentes dados em solos já foram realizados; com a utilização do BRT tem-se: Yang et al. (2016) estudando o mapeamento da concentração de carbono orgânico na China; Youssef et al. (2016) analisando o mapeamento de susceptibilidade a deslizamentos de terra em uma microbacia na Arábia Saudita; Zhang et al. (2015) estudando o efeito da fauna do solo na decomposição da serapilheira; Jafari et al. (2014) analisando a previsão espacial de grandes grupos de solos em uma região árida do Irã; e Aertsen et al. (2012) estudando a previsão da produtividade de áreas florestais a partir de características do solo. Entretanto, com utilização das RF, tem-se: Guo et al. (2015) estudando o mapeamento digital da matéria orgânica do solo para o plantio de borracha na China; Hengl et al. (2015) mapeando propriedades do solo da África; Were et al. (2015) prevendo e mapeando estoques de carbono orgânico do solo em

ambientes montanhosos no Quênia, Heung et al. (2014) estudando o mapeamento preditivo de material parental do solo e a topografia no Canadá; e Rad et al. (2014) estudando atualização de mapas de levantamento de solo no norte do Irã. E com a utilização das ANN tem-se: Bodaghabadi et al. (2015) mapeando unidades de solo usando atributos do modelo de elevação digital; Hassan-Esfahani et al. (2015) avaliando a umidade do solo de superfície usando imagens multiespectrais de alta resolução; Chagas et al. (2013) estudando a classificação por máxima verossimilhança no mapeamento digital de solos; Chagas et al. (2010) avaliando atributos topográficos, índices topográficos e índices derivados de imagem do Landsat7 como variáveis discriminantes no mapeamento digital de solos; e Behrens et al. (2005) propondo o desenvolvimento de uma metodologia capaz de prever espacialmente unidades de solo.

Por outro lado, na literatura são escassas as informações que tratam a respeito do uso de métodos de mineração de dados na predição de teores de metais pesados em solos agrícolas. Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o desempenho de três métodos de mineração de dados - *Boosted Regression Trees* (BRT), *Random Forest* (RF) e *Artificial Neural Networks* (ANN) - utilizando o software R para prever teores de metais pesados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) nos solos da microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo no estado do Rio de Janeiro, Brasil. Além de identificar quais fatores são responsáveis pela as alterações na variabilidade espacial ocorridas nesses metais.

6.4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo foi utilizada a mesma área de estudo apresentada no Capítulo III, onde já foi descrita a caracterização da área de estudo, assim como a caracterização das práticas agrícolas adotadas na área. Por esse motivo, só será acrescido as informações que não constam no capítulo mencionado, tal como o aporte total (g ha^{-1}) de metais pesados (Tabela 20), através da adubação orgânica, adubação mineral e outras fontes (herbicidas, inseticidas e fungicidas) com base nos estudos realizados por Matos (2016), Souza (2017), Ribeiro (2019) e Gonçalves (2019). Assim como as informações dos teores de metais pesados contidos na composição de alguns insumos agrícolas (Tabela 21) utilizados pelos agricultores em suas propriedades, na produção de couve-flor, tomate, alface, salsa e couve manteiga.

Tabela 20. Aporte total, em g ha^{-1} , de metais pesados através da adubação orgânica, adubação mineral e outras fontes (herbicidas, inseticidas e fungicidas).

Trabalhos	Cultura	Fonte	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
			g ha^{-1}								
Matos (2016)	Couve Flor	Adubação Orgânica	10,9	21,1	15,2	4463,1	-	-	26,1	24,1	8563,5
		Adubação Mineral	3,4	5,5	14,2	472,9	-	-	13,2	11,6	594,4
Souza (2017)	Tomate	Adubação Orgânica	4,2	9,6	13,4	1274,0	7,7	1932,3	15,6	18,1	1707,4
		Adubação Mineral	0,5	1,7	14,5	50,7	5,7	237,3	5,7	8,0	396,9
		Outras ¹	0,1	1,9	0,1	1088,4	3,9	3042,8	2,3	0,1	1140,5
Ribeiro (2019)	Alface	Adubação Orgânica	9,2	32,0	57,1	2947,2	-	4868,4	51,4	45,7	5202,8
		Adubação Mineral	2,0	4,0	15,0	303,4	-	1903,4	9,7	35,6	1885,2
	Salsa	Adubação Orgânica	9,2	29,0	49,5	2925,3	-	4730,6	49,6	43,4	4811,3
		Adubação Mineral	1,5	3,0	15,0	262,1	-	1247,1	10,2	28,9	1352,3

¹Outras = outras fontes de insumos, tais como herbicidas, inseticidas e fungicidas.

Tabela 21. Teores de metais pesados na composição dos insumos agrícolas utilizados na produção das olerícolas (alface, tomate, couve-flor) na área de estudo, microbacia de Barracão dos Mendes, município de Nova Friburgo-RJ. Fonte: Sousa (2017); Ribeiro (2019) e bula dos insumos.

Produto	Classificação	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
						mg kg ^{-1,pc}				
Cama de aviário	Adubo Orgânico	0,92	1,72	1,93	277,87	1480,74	406,11	2,78	2,65	324,55
Farinha de osso	Adubo Orgânico	0,03	14,78	37,80	168,55	7965,75	807,35	23,62	19,17	1957,30
Torta de mamona	Adubo Orgânico	ND	ND	ND	23,45	1048,62	47,22	5,83	3,17	ND
Agral	Espalhante	ND	ND	ND	ND	23,16	1,36	ND	ND	5,17
Adubo 4-14-8 Heringer	Fertilizante	ND	ND	9,93	186,7	10082,22	608,35	6,42	20,67	961,09
AJIFOL® CaBK	Fertilizante	ND	ND	0,52	ND	ND	17	0,88	ND	ND
AJIFOL® Cálcio	Fertilizante	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AJIFOL® KMg Potency	Fertilizante	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
AJIFOL® SM Boro	Fertilizante	ND	ND	0,52	ND	ND	17,00	0,88	ND	ND
Amônia anidra	Fertilizante	ND	0,05	20,17	158,50	24650,78	1022,35	18,08	12,00	920,27
CAB 2031	Fertilizante	ND	ND	ND	7,10	1315,37	50,22	2,18	ND	10,74
Cal super	Fertilizante	ND	ND	ND	ND	57	17,73	ND	ND	ND
Cálcio-155	Fertilizante	ND	ND	ND	ND	ND	3,90	ND	3,45	220,10
Celebro®	Fertilizante	ND	ND	7,57	257,90	21568,77	989,12	7,03	7,83	38,10
Cloreto de potássio	Fertilizante	ND	ND	ND	54,38	552,35	26,62	ND	ND	38,12
Coopercotia 2B plus	Fertilizante	ND	ND	ND	27,07	8,70	ND	ND	ND	1,85
Coopercotia lote:018215021	Fertilizante	ND	ND	ND	0,37	58,38	3,32	ND	ND	ND
FERTILEADER ENERGY	Fertilizante	ND	ND	ND	189,34	ND	583,68	ND	8,26	874,94
Heringer	Fertilizante	2,30	ND	9,93	186,70	ND	608,35	7,40	21,00	961,09
Marisa 12	Fertilizante	0,40	5,92	15,30	45,70	13190,05	338,85	13,77	17,67	581,20

Continua...

Continuação da Tabela 21.

Produto	Classificação	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg kg ⁻¹ pc								
Microplus	Fertilizante	1,15	11,45	25,73	168,15	8956,58	290,23	18,25	31,67	2890,50
Molibidênio	Fertilizante	ND	ND	ND	46,32	6,21	0,52	0,90	ND	6,53
NIPHOKAM	Fertilizante	ND	ND	ND	1855,8	1557,54	887,04	0,06	7,78	14595,10
Nkalcio	Fertilizante	ND	ND	ND	77,13	ND	3299,25	ND	15,00	14727,60
Oximult	Fertilizante	ND	ND	ND	11,85	5857,78	89,19	1,13	2,75	35,42
Quimifol P30W	Fertilizante	ND	ND	58,09	202,62	3536,00	97,98	11,60	3,42	305,41
Quimifol Borodez	Fertilizante	0,07	0,65	29,00	55,15	17737,25	956,45	12,90	42,17	1177,60
Quimifol Ca	Fertilizante	ND	ND	ND	0,5	ND	ND	ND	ND	ND
Scheer 10	Fertilizante	ND	ND	ND	4,32	ND	0,95	0,38	ND	2,24
Sulfammo meta 214	Fertilizante	ND	14,38	3,25	381,08	970,78	749,8	9,90	10,00	1642,40
Superstar	Fertilizante	0,10	10,62	27,17	52,37	37342,62	1597,45	27,78	18,17	429,07
Suprafol	Fertilizante	ND	ND	ND	1,36	404,14	ND	0,62	ND	ND
T cobra	Fertilizante	ND	ND	ND	5587,87	40,5	5,67	20,98	ND	13,39
TOP-PHOS 328 Master	Fertilizante	ND	ND	118,08	41,53	9737,92	247,57	13,80	5,50	710,98
YaraLiva TM Nkálcio - Lote 2	Fertilizante	ND	ND	3,53	2,45	3353,28	1318,00	3,90	ND	22,67
YaraLiva TM Nkálcio - Lote 1	Fertilizante	ND	ND	ND	77,13	ND	3299,25	ND	15,00	1472,76
YaraLiva TM Nkálcio Lote 3	Fertilizante	ND	ND	ND	22,08	3465,1	186,13	6,80	12,70	115,71
Alibi Flora	Fungicida	ND	ND	1,30	1,38	38,67	7,67	3,97	2,50	3557,77
Amistar WG	Fungicida	ND	ND	ND	4,18	54,43	13,10	0,40	1,50	8,50
Cabrio® Duo	Fungicida	ND	ND	ND	0,76	19,53	0,10	0,90	ND	5,38
Cercobim 700 WP	Fungicida	ND	ND	ND	2,83	153,32	2,37	1,03	ND	7,10

Continua...

Continuação da Tabela 21.

Produto	Classificação	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg kg ⁻¹ pc								
Curzate	Fungicida	ND	47,38	ND	186,06	143,99	1274,00	99,67	0,56	2437,6
Ridomil Gold MZ	Fungicida	ND	813,58	ND	42,72	1256,73	7304,19	558,52	27,16	1512,95
Supera®	Fungicida	ND	ND	ND	1519,52	87,06	2,50	0,57	20,48	22,08
Dithane® NT	Fungicida/Acaricida	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bravonil ultrex	Fungicida/Bactericida	ND	ND	ND	21,24	21,25	9,55	0,95	6,53	42,43
Forum	Fungicida/Bactericida	ND	ND	ND	17,83	291,72	63,83	3,53	6,50	19,62
Kasumin	Fungicida/Bactericida	ND	ND	ND	9,09	ND	1,80	0,64	ND	ND
Kocide® WDG	Fungicida/Bactericida	ND	ND	1,75	8613,71	2390,07	ND	130,87	ND	4802,35
Manzate	Fungicida/Bactericida	ND	88,95	ND	388,15	16,52	2209,20	140,51	11,23	5054,41
Ultracobre	Fungicida/Bactericida	ND	ND	ND	9161,39	17,32	ND	1,42	2,20	99,67
Electro®	Herbicida	ND	ND	ND	7294,08	1966,53	44,40	66,35	81,33	451,10
Fusilade 250 EW	Herbicida	ND	ND	ND	ND	74,74	ND	ND	ND	ND
Gramoxone 200	Herbicida	ND	ND	ND	2,55	27,82	4,22	0,08	3,00	243,71
Premio®	Herbicida	ND	ND	ND	10,77	207,04	3,17	2,09	ND	5,69
Roundup	Herbicida	ND	ND	ND	ND	ND	6,66	1,95	ND	ND
Sencor	Herbicida	ND	ND	ND	ND	4,33	3,35	0,28	ND	3,05
Actara 250 WG	Inseticida	ND	ND	29,88	171,87	13486,15	566,31	21,47	26,59	1373,39
Ampligo®	Inseticida	ND	ND	ND	0,24	51,37	ND	ND	ND	ND
Decis 25C	Inseticida	ND	47,00	ND	0,21	28,22	1,76	ND	ND	3,55
Dicarzol 500 SP	Inseticida	ND	ND	8,98	ND	62,47	1,93	6,88	25,00	ND
DIPEL WP	Inseticida	ND	ND	ND	ND	35,38	6,83	ND	27,00	20,88
ENGEOTM PLENO	Inseticida	ND	ND	ND	ND	ND	2,14	ND	ND	ND

Continua...

Continuação da **Tabela 21.**

Produto	Classificação	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg kg⁻¹pc								
Karate Zeon 50CS	Inseticida	ND	ND	ND	ND	192,93	13,12	ND	ND	3,88
MARSHAL 400 SC	Inseticida	ND	ND	ND	ND	12,61	ND	0,63	ND	2,63
Nomolt 150	Inseticida	ND	ND	13,30	0,32	4,59	ND	ND	ND	1,34
Diosisplus	Pós-colheita	ND	ND	ND	0,56	9,83	0,06	ND	ND	1,81

^{pc}: Produto comercial. ND: Não detectado.

6.4.1. Construção do banco de dados

As amostras de solos utilizadas foram as mesmas usadas no capítulo anterior (498 amostras, na profundidade de 0-20 cm), distribuídas pelas áreas cultivadas, afim de se ter uma boa representatividade da área de estudo. Todas as amostras foram georreferenciadas, projeção Universal Transversa de Mercator (UTM) e datum horizontal SIRGAS 2000, Zona 23S.

As amostras coletadas foram submetidas à análise da fertilidade do solo e granulometria de acordo com Donagemma et al. (2011). Para a determinação dos teores pseudototais dos metais nas amostras foi utilizada a metodologia da EPA 3050B, descrita em USEPA (1996).

Adicionalmente, a esses dados obtidos através da coleta (variáveis dependentes) foram inseridas informações das covariáveis ambientais (variáveis independentes), tais como dados de sensoriamento remoto orbital, atributos derivados de um Modelo Digital de Elevação (MDE) e mapa de solos, mapa de uso, litologia.

Nesse estudo, foi utilizada para a elaboração do Modelo de elevação Digital (MDE) da área de estudo, a base cartográfica digital do estado do Rio de Janeiro - escala 1:25.000, produzida pela Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em parceria com a Secretaria de Estado do Ambiente (SEA). A partir desta base de dados no formato vetorial, com curvas de nível com 10 metros de equidistância, pontos cotados e mapa de hidrografia foi gerado o MDE com resolução espacial de 30 metros no software ArcGIS Desktop v. 10.4 utilizando-se a ferramenta *Topo to Raster*. Ao final deste procedimento, foram eliminadas as depressões espúrias do modelo por um pós-processamento utilizando-se a ferramenta *Fill Sink*, com o objetivo de deixá-lo hidrologicamente consistente.

Através desse MDE hidrologicamente consistente, derivou-se oito covariáveis ambientais, sendo sete covariáveis morfométricas (*aspect, plan curvature, profile curvature, slope, valley index, relative slope position, terrain ruggedness index*) e duas covariáveis hidrológicas (*LS Factor e topographic wetness index*). As covariáveis morfométricas e hidrológicas foram obtidas com a utilização do software SAGA-GIS, sendo que as morfométricas obtidas no módulo *Terrain Analysis > Morphometric* e as hidrológicas no módulo *Terrain Analysis > Hydrology*.

Os dados de sensoriamento remoto foram representados pelos índices: clay minerals (banda 6/banda7), iron oxide (banda 4/banda 2) e Normalized Difference Vegetation Index - NDVI (banda 5 - banda 4 / banda 5 + banda 4), derivados de imagem do satélite Landsat 8. Esses índices foram utilizados para reduzir o trabalho de análise de dados, maximizando as informações espectrais em um número menor de bandas de sensores (CHAGAS et al., 2013).

Todas essas covariáveis acrescidas dos mapas de litologia (TUPINAMBÁ et al, 2012) na escala de 1:100.000, solos (CARVALHO FILHO et al., 2003) na escala de 1:250.000 e cobertura e uso da terra na escala de 1:250.000 (IBGE, 2016), compreendem o conjunto de dados de covariáveis - variáveis independentes (Tabela 22) selecionadas para representar os fatores que influenciam os teores de metais pesados do solo na área de estudo.

Tabela 22. Listagem de covariáveis utilizadas no estudo, com seus respectivos significados e fonte de dados.

Fonte de dados	Covariáveis	Significado
Atributos morfométricos	<i>Aspect</i>	Calcula o índice de convergência/divergência em relação ao escoamento superficial.
	<i>Plan curvature e profile curvature</i>	Fluxos convergentes/divergentes, teor de água no solo, características do solo, aceleração de fluxo, taxa de erosão/depoção, geomorfologia.
	<i>Relative Slope Position (RSP)</i>	Inclinação, taxa de erosão/depoção, geomorfologia.
Landsat 8	<i>Slope</i>	Fluxo superficial e subterrâneo, velocidade do fluxo e taxa de erosão, precipitação, vegetação, geomorfologia, teor de água do solo, capacidade de uso do solo.
	<i>Valley Index</i>	Refere-se as depressões do terreno.
Topographic Wetness Index (TWI)	<i>LS Factor</i>	Volume do fluxo de superfície.
	<i>Topographic Wetness Index (TWI)</i>	Cálculo do índice de umidade topográfica baseado na inclinação e na área de captação específica.
	<i>NDVI, Clay Minerals e Iron Oxide</i>	Uso e cobertura, tipo de vegetação, ciclagem de nutrientes, umidade do solo, minerais de argila e óxido de ferro.
Mapas	Elevação (MDE)	Clima, vegetação, potencial energético.
	Solos	Principais tipos de solo encontrados na área de estudo.
	Material de Origem	Principais tipos de materiais de origem encontrados na área de estudo.
	Mapa de uso da terra e cobertura do solo	Processo antropogênico de degradação ou conservação do solo.

Adaptada e ampliada de Carvalho Junior et al. (2014).

6.4.2. Modelos preditivos

Os modelos preditivos utilizados foram *Boosted Regression Trees* (BRT), *Artificial Neural Networks* (ANN) e *Random Forest* (RF), todas implementadas no software R (R CORE TEAM, 2017) usando os pacotes gbm (BRT), RSNNS (ANN) e randomForest (RF).

Para a utilização do modelo BRT definiu-se como parâmetros de entrada a distribuição gaussiana (erro quadrado); o número total de árvores para o modelo (número equivalente ao número de iterações e ao número de funções básicas na expansão aditiva) foi igual a 1000 (*n.trees*); a profundidade máxima de interações entre variáveis foi igual a 5 (*interaction.depth*); como parâmetro de contração aplicado a cada árvore no modelo ou redução do tamanho do passo (também conhecido como taxa de aprendizado do modelo) adotou-se 0,3 (*shrinkage*); como fração das observações do conjunto de treinamento selecionadas, aleatoriamente, para propor a próxima árvore utilizou-se 0,5 (*bag.fraction*). Cabe salientar que esse último parâmetro introduz aleatoriedade no ajuste do modelo, logo executando o mesmo modelo duas vezes resultará em ajustes semelhantes, mas diferentes (caso queira que o modelo seja o mesmo, recomenda-se utilizar então *set.seed*, pois com padrão o gbm usa o gerador de números aleatórios R).

Os parâmetros de configuração para utilização do modelo de RF foram os seguintes: o número de árvores na floresta (*ntree*) igual a 2000, o padrão para “*ntree*” definido no sistema é de 500, optou-se por um valor superior ao padrão, buscando resultados mais estáveis,

Grimm et al. (2008) salienta para o fato de que ao se utilizar valores maiores possam ser alcançados resultados mais estáveis; os dados mínimos em cada nó terminal (*nodesize*), utilizou-se o padrão do sistema de cinco para cada nó terminal; e o número de variáveis usadas em cada árvore (*mtry*) igual a 5, correspondendo ao valor padrão comumente utilizado e recomendado de 1/3 das variáveis preditoras (LIAW E WIENER, 2002), serão utilizadas 15 variáveis.

Previamente, a utilização do método de ANN, todos os dados foram ajustados entre 0 e 1, pois este modelo requer que todos os valores da covariância dos dados preditores estejam compreendidos entre 0 e 1, a fim de facilitar o processo de treinamento e evitando a saturação da rede. Na etapa seguinte, construção das arquiteturas de ANN foram testadas todas com o mesmo número de neurônios na camada de entrada (15 preditores) e o mesmo número de neurônios na camada de saída (valor para cada metal pesado avaliado), diferindo apenas umas das outras no número de neurônios nas camadas ocultas (10 a 60, *size*). O algoritmo de aprendizagem foi baseado em um método de retropropagação com uma distribuição aleatória de pesos interneurônios (pesos aleatórios) variando entre - 0,5 e 0,5 (parâmetros para a função de inicialização - *initFuncParams*) e com uma taxa de aprendizagem de 0,2 (parâmetros para a função de aprendizagem - *learnFuncParams*), dentro de 30.000 ciclos de aprendizagem (máximo de iterações para aprender - *maxit*).

6.4.3. Avaliações dos modelos

Previamente, a utilização dos modelos preditivos foi feita a separação do banco de dados (498 pontos amostrais) em duas partes: amostras de calibração (80% dos pontos) e de validação (20% dos pontos), onde o as amostras de calibração (398 pontos) foram usadas para treinar os modelos enquanto as amostras de validação (100 pontos) foram utilizadas para validar os modelos. Cabe salientar que essa separação foi feita de forma aleatória.

O desempenho dos métodos foi avaliado com a utilização de métodos estatísticos como o erro médio quadrático (RMSE - *Root Mean Square Error*), desvio das médias (MBE - *Mean Bias Error*), coeficiente de determinação (r^2) e o coeficiente de correlação de Pearson (r) (GUO et al., 2013; QIU et al., 2010).

6.4.4. Procedimentos estatísticos ou estatística descritiva

Para cada atributo estudado, efetuou-se a análise descritiva clássica, com auxílio do software estatístico R, em que foram calculados a média, variância, desvio padrão, coeficiente de variação, mínimo, máximo, assimetria e curtose. Foram realizadas análises de correlação de Pearson, considerando um nível de significância de 1% e 5%. Ainda, foram realizadas Análises de Componentes Principais (ACP) para maior entendimento das distribuições dos teores dos metais.

A visualização dos mapas finais dos atributos foram feitos no programa ArcGIS Desktop v.10.4.1, na projeção Universal Transversa de Mercator (UTM) e datum horizontal SIRGAS 2000 Alegre, Zona 23S.

6.4.5. Classificação das amostras

Utilizou-se as funções discriminantes estabelecidas por Lima et al. (2018), Tabela 23, para classificar as amostras obtidas na área de estudo. O enquadramento no grupo onde a observação pertencerá foi definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes, que utilizam atributos de solo responsáveis pela maior variabilidade dos teores de metais (pH, Mg, Fe e Mn).

Tabela 23. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg, Fe e Mn para formação de três grupos de observações.

Grupo	Função Discriminante
1	$-149,04014 + 53,00289 \cdot \text{pH} - 18,24880 \cdot \text{Mg} + 0,00099 \cdot \text{Fe} - 0,01518 \cdot \text{Mn}$
2	$-122,88525 + 49,42420 \cdot \text{pH} - 19,29724 \cdot \text{Mg} + 0,00072 \cdot \text{Fe} - 0,01407 \cdot \text{Mn}$
3	$-146,53477 + 54,25185 \cdot \text{pH} - 20,44122 \cdot \text{Mg} + 0,00080 \cdot \text{Fe} - 0,02014 \cdot \text{Mn}$

Fonte: Lima et al. (2018).

6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.5.1. Desempenho do modelo BRT

A análise da importância das covariáveis estimada pelo modelo BRT (Figura 51) indicou que os atributos do terreno derivados do MDE foram importantes para a predição dos teores de metais pesados nos solos, com maior influência da elevação, bem como dos atributos do terreno *valley index*, *slope*, *aspect*, *profile curvature*, *plan curvature* e RSP. Os índices derivados das imagens do Landsat 8 tiveram uma baixa contribuição para predição da distribuição dos metais nos solos dessa área. Em trabalho realizado próximo a área, Pinheiro (2012), utilizando modelos de ANN para prever classes de solos, obteve também menor contribuição dos dados da imagem de satélite (Landsat 5) quando comparado com os atributos do terreno derivados do MDE. As covariáveis que menos influenciaram os modelos de BRT foram uso de solo e mapa de solos.

Acredita-se que as covariáveis uso do solo, solos e índices de imagem do satélite Landsat 8 foram as que menos influenciaram os modelos devido ao fato da área de estudo apresentar uma certa uniformidade de solos, ocupação do uso e litologia. Provavelmente, sejam de maior importância na previsão de metais em áreas com tipos de uso e ocupação da terra mais contrastantes.

Entre todas as covariáveis, a elevação foi a que apresentou maior importância como preditor, enquanto que o uso do solo e tipos de solos, assim com *clay minerals* e NDVI apresentaram a menor contribuição. A importância da elevação como covariável preditiva também foi observada por Adhikari et al. (2014).

Os resultados da validação dos modelos BRT são apresentados na Tabela 24. Para o coeficiente de determinação (r^2), os melhores resultados foram obtidos para o cobalto (0,69); níquel (0,59); cádmio (0,58); chumbo (0,58); e alumínio (0,52). A correlação de Pearson (r) para todas as predições mostrou uma correlação significativa e positiva entre os valores medidos e os valores estimados. Quanto ao MBE, podemos observar na Tabela 24 que apenas os valores de ferro, manganês e alumínio se distanciam de zero, isso é devido à natureza dos dados estudados, pois esses metais apresentam valores elevados de concentração nos solos, com valores de média, variância e desvio padrão elevado quando comparado aos demais elementos. De acordo com Stone (1993), o RMSE é muito sensível a valores discrepantes, bastando alguns pontos com essa característica para que ocorra um aumento significativo nos valores de RMSE, novamente, verificou-se para os valores de ferro, alumínio e manganês.

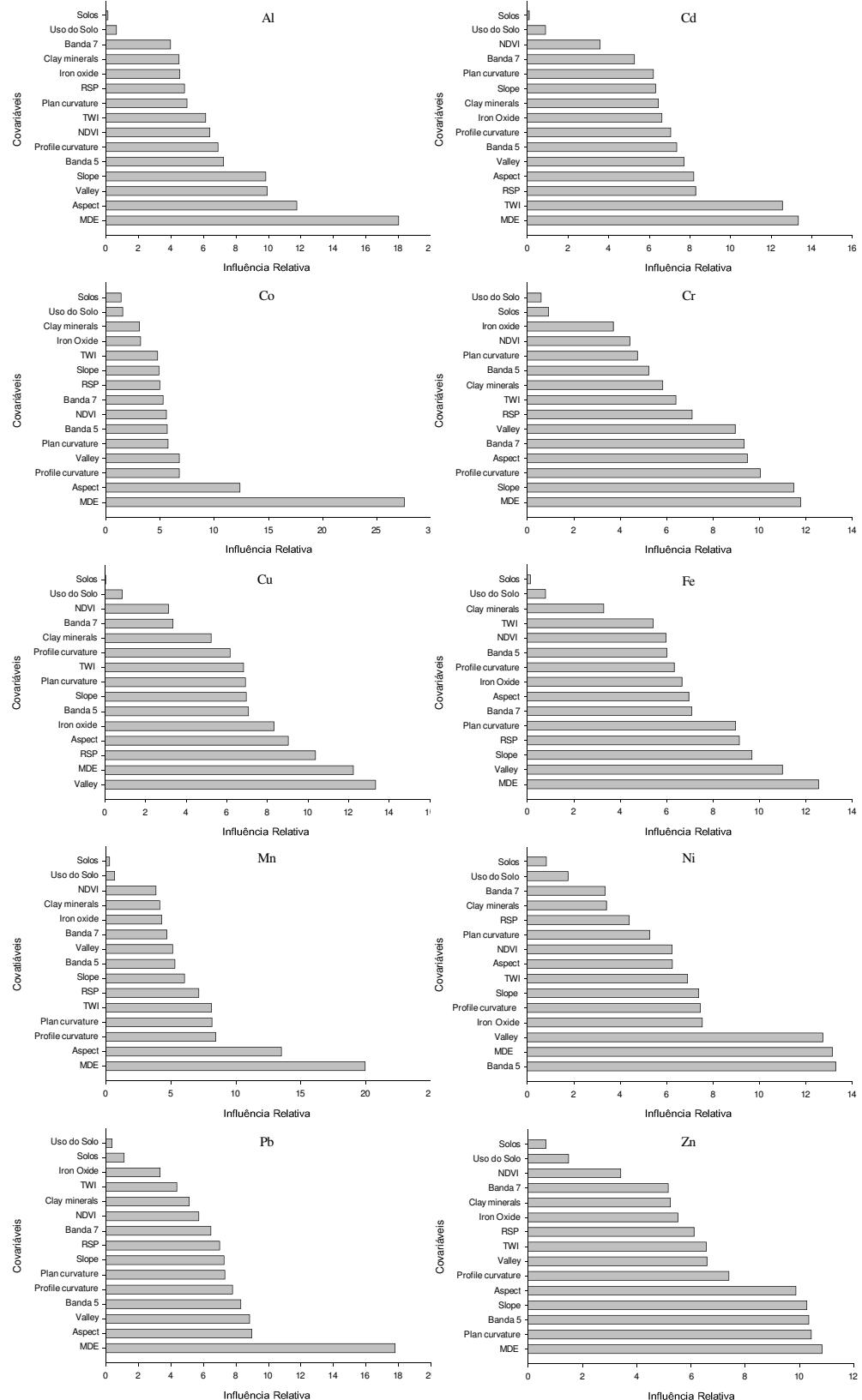


Figura 51. Importância das variáveis preditoras medidas pelo modelo de BRT.

Tabela 24. Desempenho preditivo dos modelos de BRT, com base na validação com conjunto de dados independente.

Metal	MBE	RMSE	r^2	r
Fe	-1399,2	19008,88	0,23	0,48
Mn	-21,51	199,64	0,35	0,59
Zn	0,84	33,88	0,46	0,68
Al	2579,9	19296,86	0,52	0,72
Cd	0	0,28	0,58	0,76
Co	-0,1	5,3	0,69	0,83
Cr	-0,23	9,93	0,21	0,45
Cu	2,13	16,8	0,47	0,68
Ni	0	9,34	0,59	0,76
Pb	0,65	8,48	0,58	0,76

Wei et al. (2019) ao estudar modelos preditivos para metais pesados do solo (arsênio) em Honghu e Daye, na província de Hubei, na China, verificou que o modelo BRT mostrou uma alta precisão de inversão e uma boa capacidade de generalização, indicando que o modelo possui alta estabilidade e obtém uma alta precisão de previsão, o que pode satisfazer os requisitos reais de previsão, encontrando valores de r^2 (0,97), RMSE (0,60 mg kg⁻¹) e MBE (0,50 mg kg⁻¹) para Honghu e r^2 (0,98), RMSE (0,14 mg kg⁻¹) e MBE (0,11 mg kg⁻¹) para Daye.

Rijkenberg e Depree (2010), ao estudarem a estabilização de metais pesados (Cu, Pb) em sedimentos contaminados derivados de estradas, encontraram que o desempenho preditivo dos modelos de BRT foi excelente com correlações cruzadas validadas de 0,89 e 0,80 e proporções cruzadas validadas do desvio total explicado de 0,82 e 0,73 para Cu e Pb.

Nolan et al. (2015) ao avaliarem a capacidade de método de aprendizado de máquina (BRT) para prever a concentração de nitrato em águas subterrâneas rasas do Central Valley, Califórnia, encontraram valores de r^2 (0,23) e RMSE (1,36 mg kg⁻¹).

6.5.2. Desempenho do modelo RF

Assim como no modelo BRT, o modelo RF também determina a importância das covariáveis para a predição (Figura 52). Segundo Liaw e Wiener (2002), o algoritmo RF classifica a importância de cada covariável baseada no aumento do erro de predição (*Out of Bag* - OOB) quando esta variável é removida do conjunto de covariáveis. Neste estudo, o modelo RF apresentou, de uma forma geral, assim como no modelo BRT a elevação como a covariável com maior importância na predição dos metais pesados nos solos da área de estudo, seguido dos atributos do terreno, *valley index* e *aspect*. E as covariáveis que apresentaram pior desempenho, assim como nos modelos BRT foram uso de solo e mapa de solos, além das covariáveis *profile curvature*, *plan curvature*.

Were et al. (2015) em estudo conduzido na Reserva Florestal Oriental de Mau, Quênia - África, dentre as covariáveis que mais contribuíram foram os atributos do terreno como *aspect*, *slope* e *curvature*. Yang et al. (2016), ao utilizarem modelos de RF para o mapeamento da concentração de carbono orgânico em um ecossistema alpino no noroeste da China, tiveram como uma das covariáveis que mais contribuíram para o modelo atributos do terreno, *apescct* e *elevation*.

Os resultados da validação dos modelos RF estão apresentados na Tabela 25. Com relação ao coeficiente de determinação (r^2), os melhores desempenhos da predição foram para cobalto (0,73), níquel (0,66), chumbo (0,65), cádmio (0,60), alumínio (0,57) e cobre (0,54).

Assim como ocorreu com os modelos BRT, a correlação de Pearson (r) para todas as predições apresentaram uma alta correlação positiva entre os valores medidos e os valores estimados. E o padrão quando se analisou o MBE e o RMSE se mantiveram o mesmo dos modelos BRT, onde apenas os valores de ferro, manganês e alumínio se distanciam de zero, como já mencionado, é devido à natureza dos dados estudados.

Tabela 25. Desempenho preditivo dos modelos de RF, com base na validação com conjunto de dados independente.

Metal	MBE	RMSE	r^2	r
Fe	-150,49	13250,21	0,44	0,66
Mn	-24,81	187,14	0,46	0,68
Zn	0,12	35,59	0,49	0,70
Al	1679,86	18936,48	0,57	0,76
Cd	0,00	0,28	0,60	0,78
Co	-0,13	5,48	0,73	0,85
Cr	0,02	5,56	0,49	0,70
Cu	1,42	15,10	0,54	0,73
Ni	0,94	8,52	0,66	0,81
Pb	0,30	8,18	0,65	0,80

Ma et al. (2016), estudando inversão hiperespectral aplicada a previsão de teor de metais pesados (Cd, Pb e As) do solo de área de mineração, China, encontrou que o algoritmo de RF apresenta alta precisão na predição de metais pesados, no estudo de inversão. Encontraram valores de: r^2 (0,65); RMSE (15,53 mg kg⁻¹) para cádmio; r^2 (0,99); RMSE (0,53 mg kg⁻¹) para arsênio e r^2 (0,98), RMSE (1,17 mg kg⁻¹) para chumbo.

Tan et al. (2019), estimando concentrações de metais pesados (Zn, Cr, As e Pb), através de dados de sensores hiperespectrais e o algoritmo de floresta aleatória (RF) em Xuzhou, China, encontraram para Zn ($r^2 = 0,91$; RMSE = 6,50 mg kg⁻¹), Cr ($r^2 = 0,91$; RMSE = 4,57 mg kg⁻¹), As ($r^2 = 0,99$; RMSE = 0,5 mg kg⁻¹) e Pb ($r^2 = 0,98$; RMSE = 1,17 mg kg⁻¹).

Tan et al. (2020), estudando a distribuição espacial de metais pesados (Cr, Cu, Pb) em solos agrícolas no Noroeste de Xuzhou, província de Jiangsu, China, verificaram para Cr ($r^2 = 0,75$; RMSE = 5,62 mg kg⁻¹), Cu ($r^2 = 0,68$; RMSE = 8,24 mg kg⁻¹) e Pb ($r^2 = 0,74$; RMSE = 2,81 mg kg⁻¹).

Yang et al. (2016), obtiveram resultados que sugerem que o modelo de RF foi altamente preditivo com base na faixa de valores de r^2 de 0,63 a 0,71. Were et al. (2015), obtiveram resultados que apontam que o modelo de RF foi um bom preditor com base na faixa de valores de r^2 de 0,53, corroborando com os dados deste trabalho onde foi encontrado valores de r^2 entre 0,44 a 0,73, sugerindo que o modelo de RF é altamente preditivo para estimativa de metais pesados em solos agrícolas com características de relevo similares a encontradas nesse estudo.

6.5.3. Desempenho do modelo ANN

Diferente dos modelos trabalhados BRT e RF, o modelo ANN não forneceu uma medida da importância das covariáveis na predição, o que podemos destacar como uma grande desvantagem desse modelo.

Foram avaliadas diferentes arquiteturas de rede para os metais pesados em estudo. Essa análise foi baseada nos resultados do *iterative fit error* e *iterative test error*, onde através de uma análise conjunta foi possível determinar o número mais adequados de neurônios que a rede deveria ter para se obter resultados satisfatórios. Vale destacar que a todo momento

optou-se por uma estrutura de rede mais simples, a fim de reduzir a complexidade do modelo e garantir uma melhora durante o processo de treinamento, bem como a generalização da rede, conforme recomendado por Vieira (2000).

As arquiteturas de rede mais adequadas para predizer a distribuição dos metais nos solos da área de estudo, ou seja, as que apresentaram melhores resultados para: Fe; Mn; Zn; Al; Cd; Co; Cr; Cu Ni, e Pb foram respectivamente: 55; 45; 40; 40; 35; 25; 55; 30, e 45 neurônios na camada oculta (Figuras 53, 54 e 55). Cabe salientar que todos os modelos continham o mesmo número de neurônios na camada de entrada (15 preditores) e o mesmo número de neurônios na camada de saída (um metal pesado).

O resultado da validação dos modelos ANN estão apresentados na Tabela 26. Com relação ao coeficiente de determinação (r^2), os melhores desempenhos da predição foram para alumínio (0,51), cobalto (0,50), cobre (0,50) e chumbo (0,49). Assim como ocorreu com os modelos BRT e RF, a correlação de Pearson (r) para todas as previsões apresentaram uma alta correlação positiva entre os valores medidos e os valores estimados. E o padrão quando analisou-se o MBE e o RMSE se mantiveram o mesmo dos modelos BRT e RF, onde apenas os valores de ferro, manganês e alumínio se distanciam de zero, como já mencionado isso é devido à natureza dos dados estudados.

Tabela 26. Desempenho preditivo dos modelos de ANN, com base na validação com conjunto de dados independente.

METAL	MBE	RMSE	r^2	r
Fe	-780,40	18282,72	0,27	0,52
Mn	12,57	168,14	0,48	0,66
Zn	-4,00	29,36	0,49	0,70
Al	1939,12	23101,26	0,51	0,72
Cd	0,02	0,28	0,34	0,59
Co	1,86	6,88	0,50	0,71
Cr	-0,01	8,19	0,34	0,58
Cu	3,60	14,68	0,50	0,71
Ni	0,44	7,63	0,40	0,63
Pb	1,02	10,26	0,49	0,70

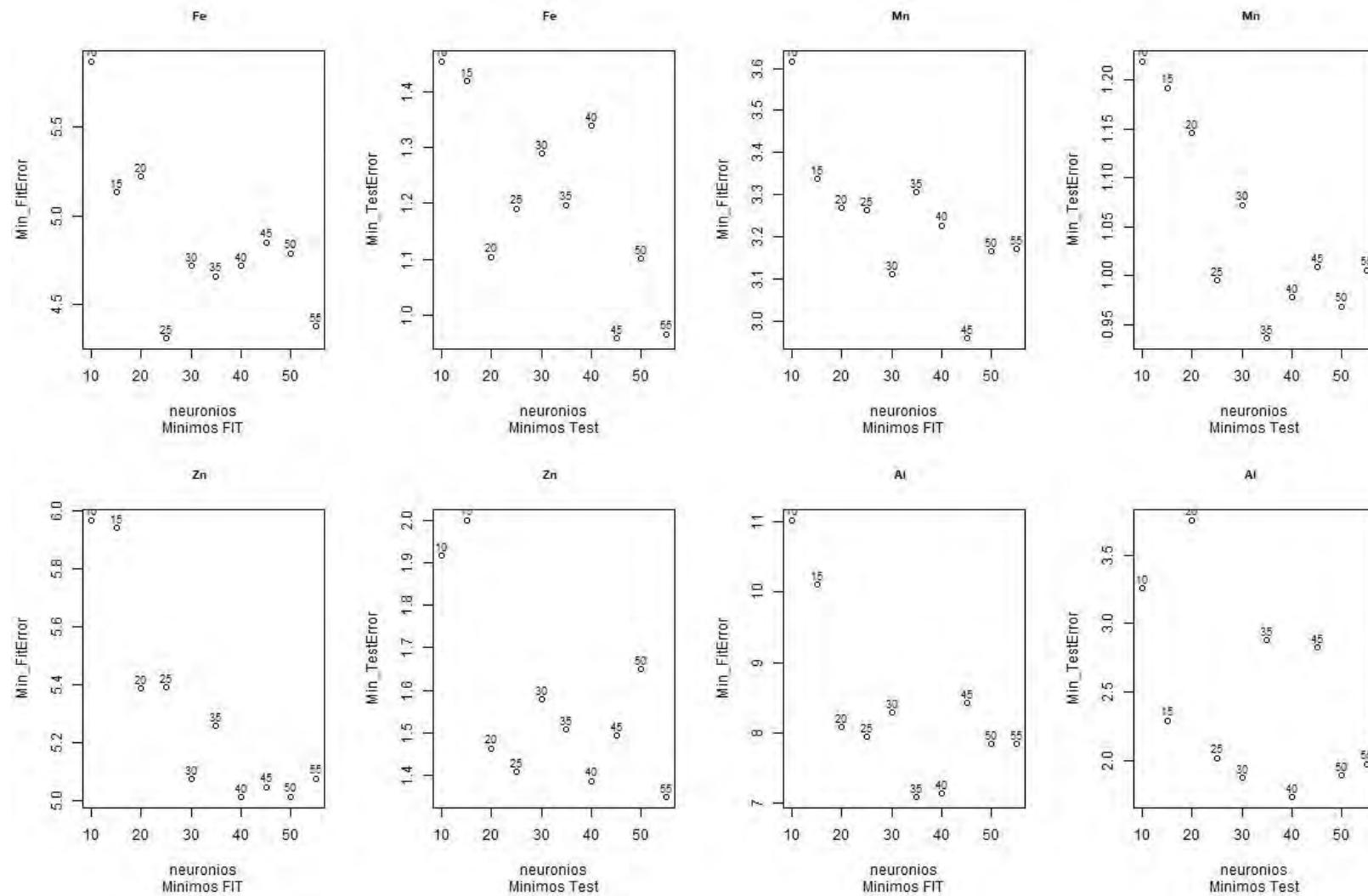


Figura 52. Resultados do interative fit error e interative teste error para ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e alumínio (Al).

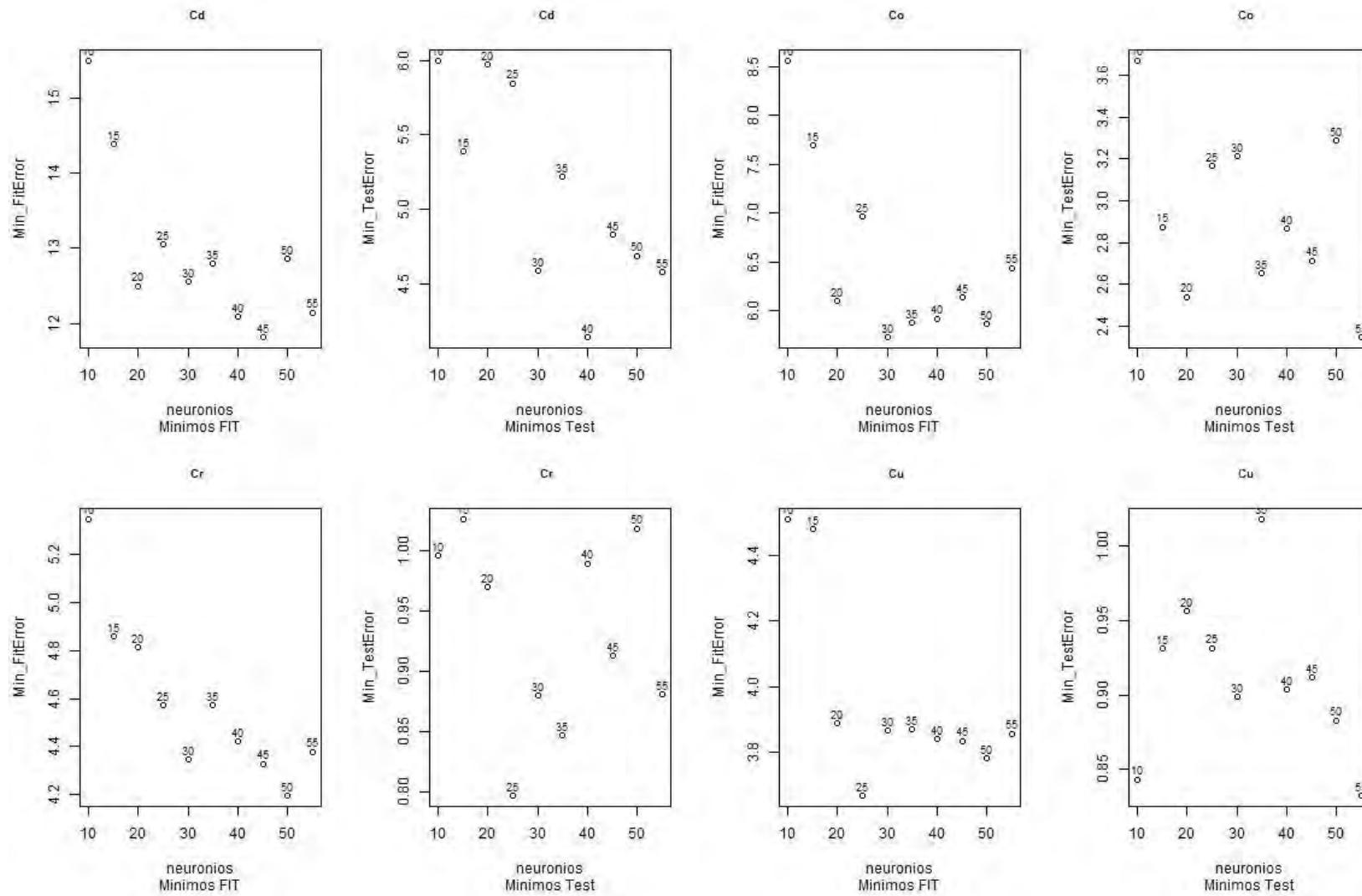


Figura 53. Resultados do interative fit error e interative teste error para cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr) e cobre (Co).

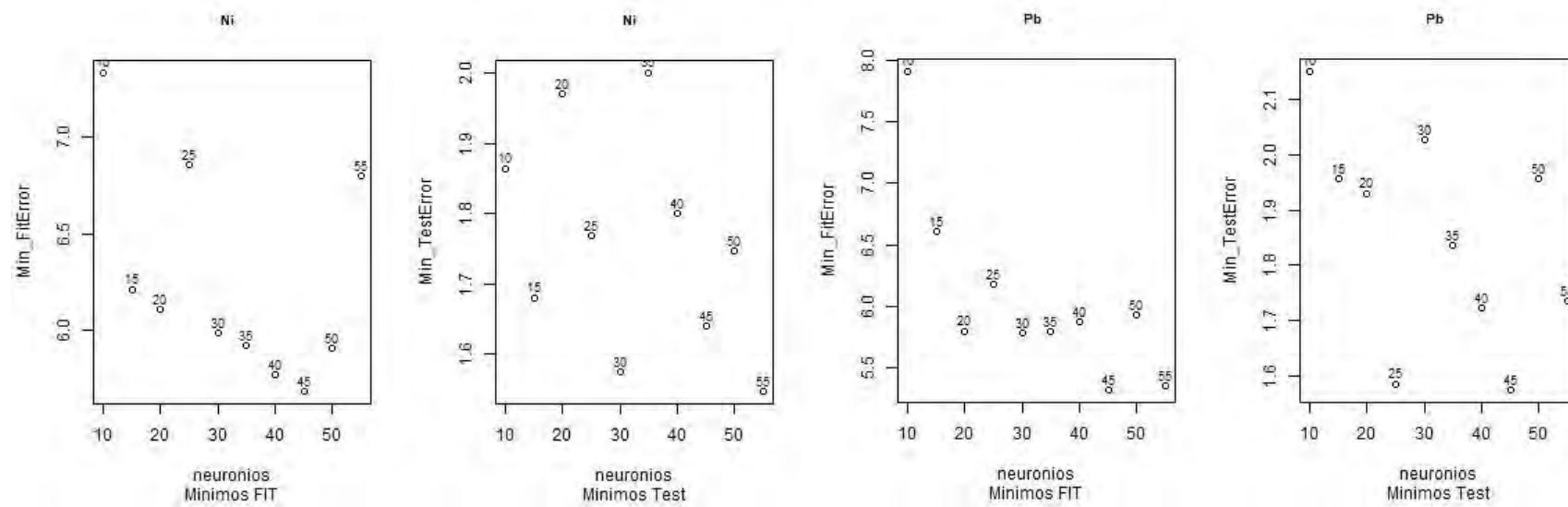


Figura 54. Resultados do interative fit error e interative tes error para níquel (Ni) e chumbo (Pb).

Chu et al. (2019) ao estudarem modelos de predição de redes neurais artificiais de resistividade do solo contaminado por metais pesados (Zn, Cd e Pb) encontraram que modelos ANN são bastante eficientes na previsão de resistividade elétrica de solos poluídos e os valores de resistividade elétrica estimados combinam muito bem com os observados em experimento. Encontraram para: Zn ($r^2 = 0,99$; RMSE = 4,44 Ω m; MBE = 3,75 Ω m); Cd ($r^2 = 0,99$; RMSE = 4,24 Ω m; MBE = 3,16 Ω m), e Pb ($r^2 = 0,99$; RMSE = 4,73 Ω m; MBE = 02,92 Ω m). Sutherland, Marcano e Chitto (2018), usando ANN como modelo para prever a bioabsorção de cobre em flor de bananeira, obtiveram $r^2 = 0,99$ e MBE = 0,40 mg kg⁻¹. Ghazi (2018) estimando a contaminação de metais pesados (Cd, Ni, Pb, Zn e Cu) para determinar a taxa de contaminação ambiental no solo da cidade de Zaafaraniya, Iraque, usando ANN, mostraram que as redes sugeridas podem ser aplicadas com sucesso na estimativa rápida e precisa da concentração de metais pesados.

Were et al. (2015) obtiveram resultados que demonstram que o modelo de ANN (RMSE = 15,5; MBE = -4,7 e $r^2 = 0,60$) obteve um bom desempenho para prever teores de carbono orgânico em estudo conduzido na Reserva Florestal Oriental de Mau, Quênia - África. Hassan-Esfahani et al. (2015) em estudo em Utah, Estados Unidos, avaliando umidade do solo superficial através de imagens multi-espectrais de alta resolução e redes neurais artificiais, observaram que o modelo ANN produz estimativas aceitáveis da umidade superficial do solo (RMSE = 2,0; MBE = 1,8; $r^2 = 0,77$ e $r = 0,88$).

Gokceoglu e Zorlu (2004), salientam para o fato do coeficiente de correlação entre os valores medidos e os previstos ser um bom indicador para verificar o desempenho das previsões do modelo de ANN. Corroborando com os dados deste trabalho que encontrou-se valores de r 0,52 - 0,72, sugerindo que o modelo de ANN é altamente preditivo para predição de metais pesados em solos agrícolas utilizando com características de relevo similares a encontradas nesse estudo.

6.5.4. Comparando os modelos preditores

Ao analisar os índices de forma conjunta dos modelos preditivos (Tabelas 24, 25 e 26) é possível observar que a raiz quadrada do erro médio (RMSE) apresentou variação de 0,28 a 23.101,26 mg kg⁻¹, que o desvio das médias (MBE) esteve entre -1.399,20 e 2.579,90 mg kg⁻¹ e que o coeficiente de determinação (r^2) e o de correlação (r) estiveram entre 0,21 a 0,73 e 0,45 a 0,85, respectivamente.

De forma geral, para todos os metais analisados o melhor desempenho foi obtido pelos modelos RF, que obtiveram sempre os menores valores de MBE e RMSE e os maiores valores de r^2 e r . Sendo assim, o modelo RF foi o melhor preditor da distribuição dos metais pesados na área em estudo quando comparados aos modelos BRT e ANN, pois não superestimaram e nem subestimaram os dados.

Então, ao escolher o modelo RF para realizar a predição da distribuição dos metais pesados na área de estudo, será obtidos mapas finais que irão melhor representar a realidade dos dados, pois foi o modelo que apresentou os melhores resultados.

Zhu, Wang e Ok (2019), ao estudarem aplicação de métodos de aprendizado de máquina para previsão de sorção de metais em biochars encontraram que o modelo RF teve uma maior capacidade de generalização do que o modelo ANN. O modelo RF apresentou uma melhor precisão e desempenho preditivo para eficiência de adsorção ($r^2 = 0,97$) do que o modelo ANN ($r^2 = 0,95$).

Resultados semelhantes foram obtidos por Wang et al. (2018) ao estudarem estimativa de estoques de carbono orgânico do solo usando RF e BRT em pastagens semi-áridas do leste da Austrália, indicando que o RF exibiu um desempenho melhor na previsão de estoques de

carbono orgânico do que o BRT, com o menor RMSE e maiores r^2 , independentemente das variáveis de entrada.

Yang et al. (2016) ao estudar e comparar modelos de BRT e RF, encontraram que ambos modelos preditivos, apresentaram um bom desempenho ao prever e mapear a distribuição do teor de carbono orgânico do solo na borda nordeste do Platô Tibetano na China. Os resultados sugeriram que ambos os modelos foram altamente preditivos com base na faixa de valores de r^2 de 0,63 a 0,77, mas as estatísticas descritivas, de um modo geral, indicaram níveis semelhantes de precisão de previsão dos modelos BRT e RF, com base nos valores médios de MBE (ambos 0,4), RMSE (0,52 vs 0,51, respectivamente), r^2 (0,71 vs 0,68, respectivamente).

Mosleh et al. (2017), estudando diferentes fontes de variações de classes de solo através de mapeamento digital de solo na planície de Shahrekord (Irã), obtiveram resultados que indicam que os modelos que apresentaram melhores desempenho para prever classes de solos nos níveis de ordem, subordens, grande grupo, subgrupo e família foram RF, ANN e BRT, respectivamente.

6.5.5. Distribuição dos metais

Os resultados referentes à análise descritiva dos teores pseudototais dos metais pesados (Fe, Mn, Al, Cr, Co, Zn, Ni, Pb, Cd e Co) são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Análise descritiva dos teores pseudo totais dos metais pesados na profundidade de 0-20 cm.

Variável ^(a)	Média	Mediana	Valores			Desvio Padrão	Coeficiente		
			Mínimo	Máximo	Variação (%)		Assimetria	Curtose	
Fe (mg dm ⁻³)	52307,6	54747,3	1382,1	140173,0	22748,89	43,49	-0,108	0,351	
Mn (mg dm ⁻³)	370,6	328,1	10,1	1791,2	254,70	68,73	1,462	3,756	
Al (mg dm ⁻³)	65020,8	63811,2	1218,3	179663,0	38827,93	59,72	0,222	-0,474	
Cr (mg dm ⁻³)	12,9	10,1	0,0	70,2	11,63	90,43	1,379	2,467	
Cu (mg dm ⁻³)	40,5	37,9	0,8	141,5	23,42	57,79	0,966	1,868	
Zn (mg dm ⁻³)	102,7	97,3	1,5	320,4	53,91	52,47	0,774	1,094	
Ni (mg dm ⁻³)	20,4	16,3	0,1	82,3	15,40	75,65	1,044	0,802	
Pb (mg dm ⁻³)	38,0	33,8	0,0	98,3	17,63	46,43	0,558	-0,183	
Cd (mg dm ⁻³)	0,4	0,2	0,0	1,7	0,48	121,57	1,141	-0,128	
Co (mg dm ⁻³)	13,8	10,8	0,0	44,1	11,13	80,51	0,688	-0,647	

O coeficiente de variação (CV) pode ser dividido em três classes: baixa variação (CV <15%); variação média (15% <CV <36%), e alta variação (CV > 36%) (Lv et al., 2013). Ao se analisar os CVs para os metais pesados, observaram-se que os maiores CVs para o Cd e Cr (121,57% e 90,43%, respectivamente) e o menor para Fe (43,49%). Todos os metais em estudo apresentam alta variação, com CV variando de 43,49% a 121,57%.

Segundo Chen et al. (2019) o CV da concentração de metais pesados pode refletir o grau de interferência das atividades humanas no meio ambiente. Normalmente, os meios fortemente afetados por atividades antrópicas tendem a produzir um CV mais alto para a concentração de metais pesados (WANG et al., 2019; LV et al., 2013). Portanto, baseado nos valores de CV tem-se que os metais são derivados, principalmente, de fontes antropogênicas.

Os valores do CONAMA (2009) são valores limite para a proteção da saúde humana e da produção agrícola a nível nacional. Lima et al. (2018), determinaram os teores naturais de metais pesados e seus Valores de Referência de Qualidade - VRQ's para os solos agrícolas da região serrana do Rio de Janeiro (Tabela 28). Para avaliar os teores de metais na área de estudo utilizaremos a comparação com Lima et al. (2018) onde foi considerado o percentil 75 (P75) do grupo 1 (G1) como Valores de referência de qualidade, pois verificou-se que o G1 foi que apresentou mais amostras classificadas, com 81%, seguido de 13% do grupo 3 (G3) e 6% do grupo 2 (G2). Segundo os autores o P75 apresenta uma condição intermediária entre os teores médios e o percentil 90 e que a eliminação de 25% dos dados de cada grupo se torna mais apropriada, pois assegura maior e melhor avaliação ambiental, bem como, segurança à saúde humana.

Tabela 28. Valores de Referência de Qualidade para o solo da região serrana do Rio de Janeiro segundo Lima et al. (2018) e Valores orientadores de Prevenção e Intervenção a nível nacional segundo o CONAMA (2009).

Elemento	Referência de Qualidade	Prevenção	CONAMA (2009)		
			Intervenção		
			Agrícola*	Residencial	Industrial
----- mg kg ⁻¹ -----					
Alumínio	58.312	-	-	-	-
Cádmio	0,04	1,3	3	8	20
Chumbo	29	72	180	300	900
Cobalto	17	25	35	65	90
Cobre	32	60	200	400	600
Cromo	59	75	150	300	400
Ferro	43.239	-	-	-	-
Manganês	736	-	-	-	-
Níquel	30	30	70	100	130
Zinco	63	300	450	1000	2000

*Área de proteção máxima.

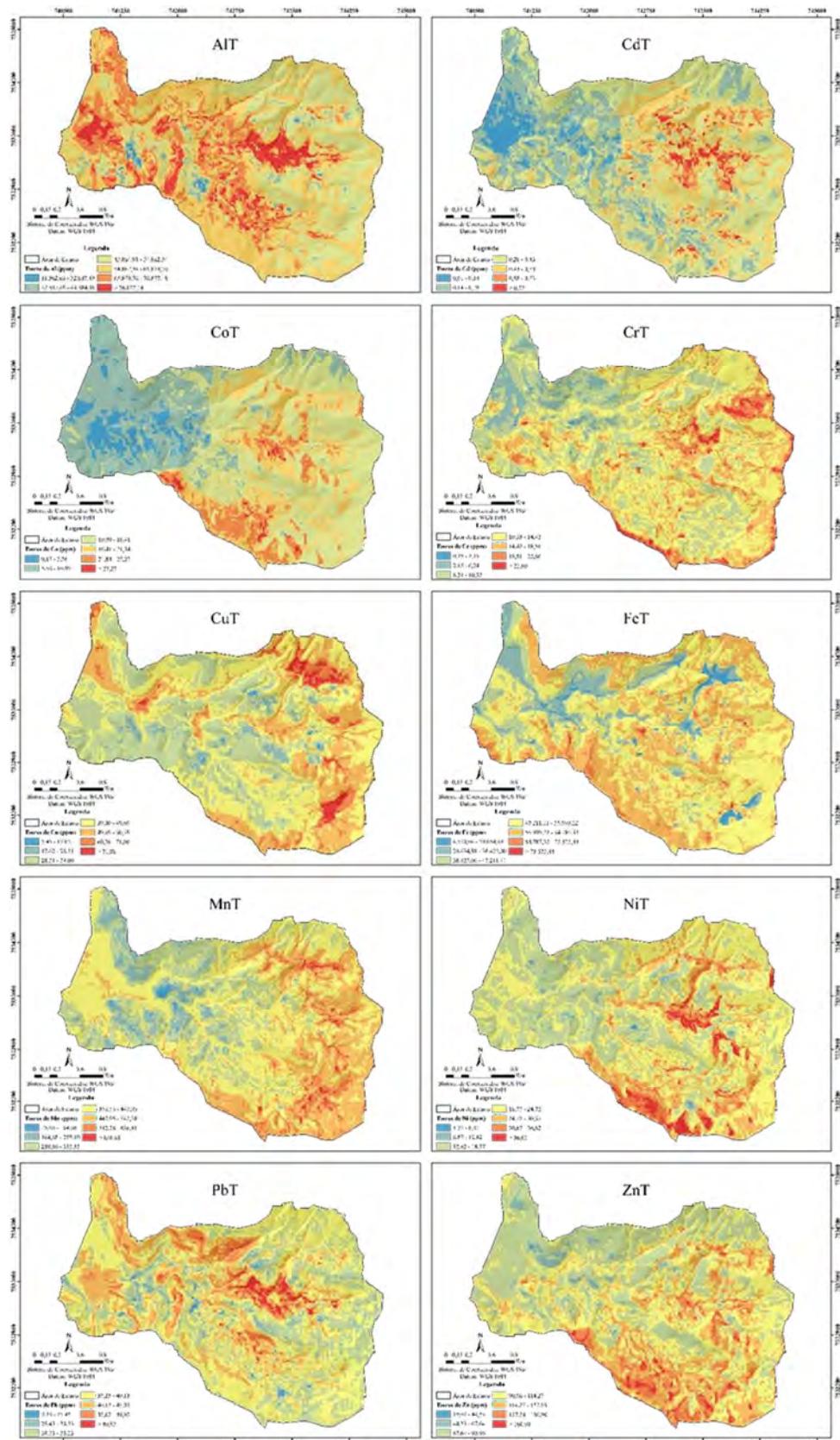
Uma grande variação nas concentrações totais de metais pesados foi observada em solos em toda a área de estudo (Tabela 27). As concentrações médias de todos os metais foram mais elevadas que seus respectivos valores de referência, com exceção do Mn, Ni, Co e Cr que foram inferiores.

A concentração média de Cd foi 10 vezes o valor de referência. As concentrações médias de Fe, Al, Cu, Zn e Pb excederam os valores referência em 21%, 12%, 27%, 63%, 31%, respectivamente. A comparação das concentrações médias de metais com os valores de

referência indica que a contaminação por metais por fontes antropogênicas tem um efeito direto nas concentrações desses no solo da área de estudo.

Na Figura 56 são apresentadas as distribuições espaciais dos teores pseudototais dos metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) na profundidade 0-20 cm, nos solos da área de estudo, microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo no estado do Rio de Janeiro, preditos através da utilização do método de Random Forest (RF).

De uma forma geral, ao se observar os mapas da distribuição dos teores dos metais pesados, tem-se para Al teores entre 1.218,30 e 179.663,0 mg kg^{-1} ; para Fe entre 1.382,1 e 140.173,0 mg kg^{-1} ; para Mn entre 10,1 e 1.791,2 mg kg^{-1} ; para Co entre 0 (nd) e 44,1 mg kg^{-1} ; para Cu entre 0,8 e 141,5 mg kg^{-1} ; para Pb entre 0 (nd) e 98,3 mg kg^{-1} ; para Ni entre 0,1 e 82,3 mg kg^{-1} ; para Zn entre 1,5 e 320,4 mg kg^{-1} .



Tomando como base os mapas de distribuição dos metais pesados (Figura 56), observa-se que alguns metais apresentam valores superiores aos de referência determinados por Lima et al. (2018) (Figura 57), onde 100 % da área de estudo apresenta valores de Cd superiores a $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$; 25 % da área de estudo apresenta valores de Co superiores a 17 mg kg^{-1} ; 91 % da área de estudo apresenta valores de Cu superiores a 32 mg kg^{-1} ; 98 % da área de estudo apresenta valores de Pb superiores a 29 mg kg^{-1} ; 10 % da área de estudo apresenta valores de Ni superiores a 30 mg kg^{-1} ; e 99 % da área de estudo apresenta valores de Zn superiores a 63 mg kg^{-1} . Cr e Mn apresentaram 100 % da área de estudo valores inferiores ao determinado por Lima et al. (2018), 59 mg kg^{-1} e 736 mg kg^{-1} respectivamente. Além destes, tem-se que 53 % da área de estudo apresenta valores de Al superiores a $58.312 \text{ mg kg}^{-1}$; 84 % da área de estudo apresenta valores de Fe superiores a $43.239 \text{ mg kg}^{-1}$; Estes resultados indicam que a área de estudo apresenta contaminação para oito dos dez metais avaliados. Segundo Tang et al. (2010), as relações inter-elementares entre os metais podem fornecer informações sobre fontes de poluição. Cai et al. (2012) salientam que, normalmente, isso ocorre, pois os metais pesados em solos agrícolas, comumente, tem uma origem compartilhada.

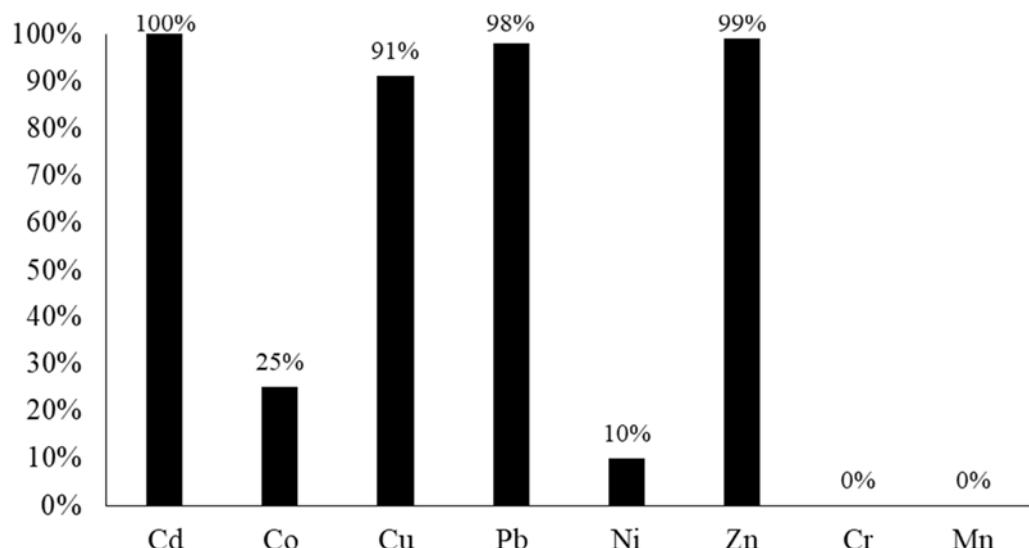


Figura 56. Histogramas com percentual da área de estudo que apresenta valores de Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr e Mn superiores aos valores de referência determinados por Lima et al. (2018).

Os coeficientes de correlação de Pearson para concentrações de metal (Tabela 29) indicam correlações significativas e positivas ($p \leq 0,01$) entre: Fe e Al (0,28); Fe e Cr (0,37); Fe e Pb (0,33); Fe e Cd (0,22); Mn e Cu (0,43); Mn e Zn (0,52); Mn e Ni (0,40); Mn e Co (0,45); Al e Cr (0,38); Al e Pb (0,73); Al e Cd (0,46); Cu e Zn (0,62); Cu e Ni (0,68); Zn e Ni (0,60); Ni e Co (0,77), e Pb e Cd (0,38).

Uma associação estreita verificada para Cr, Pb e Cd com Al e Fe; e Zn, Cu, Ni e Co com Mn, indica que esses metais podem ter a mesma origem na área de estudo. Tem sido relatada a adsorção de Co, Ni, Zn e Cu e outros metais pesados em óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e/ou Mn (FRIERDICH et al., 2011; CAMPOS, 2010; RIEUWERS et al., 2006; FONTES et al., 2001). Estudo realizado por Luo et al. (2012) mostrou que correlações estreitas entre os metais sugerem uma mesma origem. Essas associações também foram observadas na análise de componente principal - ACP (Figura 58).

Tabela 29. Coeficientes de correlação de Pearson para metais pesados (n=498).

	FeT	MnT	AIT	CrT	CuT	ZnT	NiT	PbT	CdT	CoT
Fe	1									
Mn	0,14	1								
Al	0,28**	-0,19*	1							
Cr	0,37**	-0,14*	0,38**	1						
Cu	0,10*	0,43**	0,37*	0,19*	1					
Zn	0,14*	0,52**	0,25*	0,22*	0,62**	1				
Ni	0,19	0,40**	0,45*	0,37*	0,68**	0,60**	1			
Pb	0,33**	-0,21*	0,73**	0,35*	0,37*	0,30*	0,35*	1		
Cd	0,22**	-0,23*	0,46**	0,45*	-0,13*	-0,26*	0,27*	0,38**	1	
Co	0,15	0,45**	0,49*	0,27	0,48*	0,55*	0,77**	0,33*	0,23*	1
Ca ⁺²	-0,29*	0,33**	-0,39**	-0,32**	0,31*	0,42**	0,45**	-0,28**	-0,34**	0,49**
Mg ⁺²	-0,23**	0,23*	-0,21**	-0,18*	0,25**	0,22**	0,31*	-0,30*	-0,22**	0,24*
H+Al	0,21	-0,11	-0,34**	-0,34**	-0,26**	-0,33**	-0,26**	-0,45**	-0,19	-0,10
Al ⁺³	0,28**	0,04	-0,41**	0,27**	-0,47**	-0,41**	-0,37**	-0,43**	0,28**	-0,28**
CTC	0,24*	-0,05	-0,46**	-0,17	-0,25**	-0,37**	-0,18	-0,49**	-0,21	-0,46**
V%	0,11	0,14	0,65**	-0,14	0,57*	0,45*	0,39**	0,60**	-0,12	0,34**
pH	-0,20	-0,19	0,41**	-0,13	0,17	0,13	0,14	0,48**	0,14	-0,34*
Corg	0,16	0,19*	-0,27*	-0,12	0,23*	0,30*	0,27*	-0,46**	-0,16	-0,50**
P	-0,17*	0,23**	-0,12*	0,18	0,23**	0,34**	0,28*	-0,13*	-0,14*	0,23*
K	-0,16*	0,25**	-0,16*	0,12	0,31**	0,37**	0,40*	-0,13*	-0,16*	0,41*
Argila	0,18	-0,46**	-0,48**	-0,15*	-0,65**	-0,45**	-0,47**	-0,38**	-0,16*	-0,50**
Areia	0,16	0,37**	0,68**	-0,23**	0,71**	0,51**	0,58**	0,54**	-0,29*	0,52**
Silte	-0,25	-0,14	-0,66*	0,19	-0,56**	-0,45**	-0,53**	-0,54**	0,38**	-0,41**
Elevação	0,35**	-0,29*	0,23*	0,39**	-0,14*	-0,23*	-0,24*	0,23*	0,38**	-0,45*
Declividade	0,26**	-0,18*	0,31*	0,23**	-0,12*	-0,18*	-0,22*	0,34*	0,35**	-0,22*

* Correlação é significativa no nível 0,05 ** Correlação é significativa no nível 0,01

De uma maneira geral, os metais pesados apresentaram correlações e significativas com atributos químicos e físicos, possivelmente, devido à influência da atividade antrópica, i.e, agrícola. Foram observadas correlações significativas entre Ca⁺², Mg⁺² com todos os metais pesados; e P, K⁺ com todos os metais, com exceção de Cr. Sendo que para os metais pesados Fe, Cd, Pb e Al a relação de Ca⁺² e Mg⁺² foram negativas (-0,29* e -0,23**; -0,34** e -0,22**; -0,28** e -0,30*; -0,39** e -0,21**, respectivamente) e com os metais Mn, Zn, Cu, Ni e Co foram positivas (0,33** e 0,23*; 0,42** e 0,22**; 0,31* e 0,25**; 0,45** e 0,31*; 0,49** e 0,24*, respectivamente). Para P e K⁺ a correlação foi negativa para os metais pesados Fe, Cd, Pb e Al (-0,17* e -0,16*; -0,14* e -0,16*; -0,13* e -0,13*; -0,12* e -0,16*, respectivamente) e com os metais Mn, Zn, Cu, Ni e Co foram positivas (0,23** e 0,25**; 0,34** e 0,37**; 0,23** e 0,31**; 0,28* e 0,40*; 0,23* e 0,41*, respectivamente). O que indica influencia dos insumos nos teores dos metais.

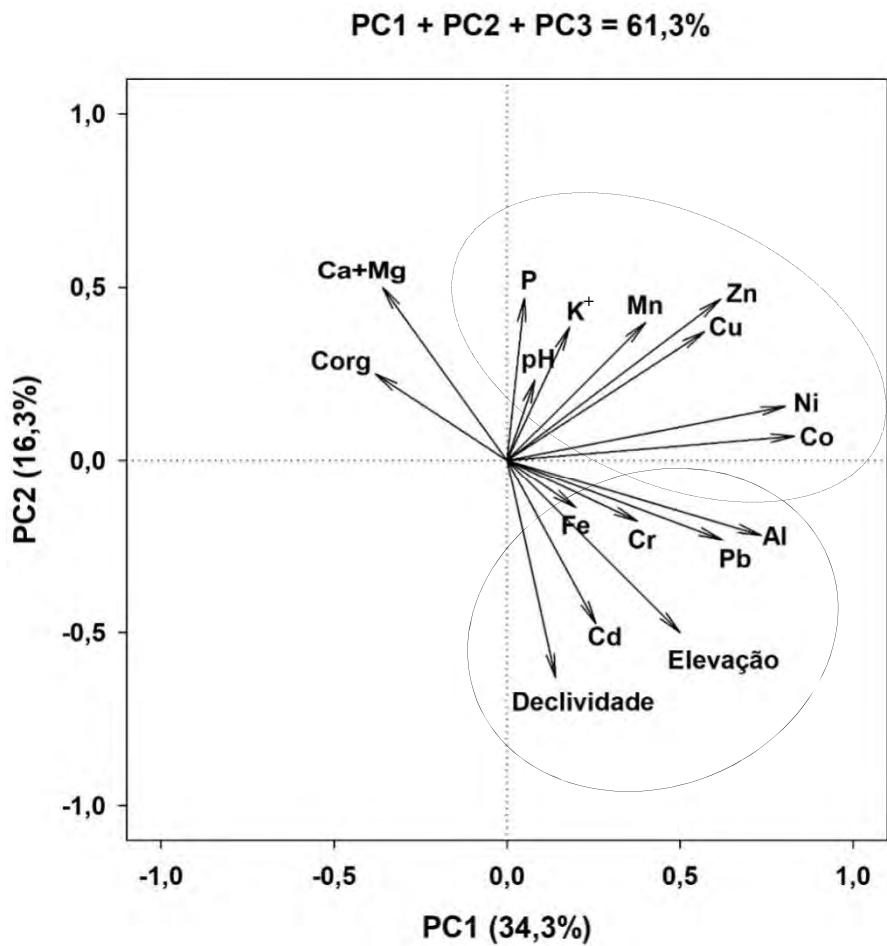


Figura 57. Análise de Componente Principal dos metais em estudo.

Em condições naturais (Capítulo II) foi evidenciada duas fontes de influência na distribuição espacial da fertilidade natural, uma caracterizada pelo uso e ocupação do solo e uma outra associada ao material de origem, que juntos causaram a variabilidade fertilidade, onde em áreas de mata apresenta maiores teores de Al^{+3} , $H+Al$, Corg e CTC, enquanto nas áreas de pastagem os maiores teores de P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , $Ca+Mg$, V% e pH. Já no Capítulo III, ao se estudar a fertilidade em solos agrícolas, evidenciou-se aumento nos teores P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e Corg e quando comparado com as áreas de vegetação natural sem atividade antrópica, devido ao uso intensivo do solo. Observou-se através das análises que existem três fontes de variação na distribuição espacial da fertilidade, uma caracterizada pelo relevo e uma outra associada as atividades agrícolas, e a terceira ao manejo do solo. Através da utilização massiva de insumos agrícolas estão contribuindo para o aumento dos atributos de fertilidade do solo, que juntos associados ao transporte de partículas mais fina do solo, bem como, na sua acumulação nas partes mais baixas do relevo, onde está ocorrendo o enriquecimento dos teores de P, K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e Corg.

Na ACP, foram extraídos três componentes, CP1, CP2 e CP3, para todos os metais estudados, que foram satisfatórias explicando em conjunto 61,3% da variabilidade total dos dados. A primeira componente principal (CP1) explica 34,3% da variabilidade total dos dados, enquanto a segunda componente principal (CP2) explica 16,3% e a terceira componente principal (CP3) explica 10,7%.

As características de distribuição espacial de Cr, Pb e Cd total nos solos apresentaram similaridade, como também as características de distribuição espacial de Zn, Cu, Ni e Co. Dessa forma, é possível observar também na ACP que existem, nitidamente, dois grupos de metais bem definidos, um grupo composto por Co, Cu, Mn, Ni e Zn e um outro grupo composto por Al, Cd, Cr, Fe e Pb. Onde o primeiro grupo de metais é mais influenciado pelas práticas agrícolas desenvolvidas na área, representado na Figura 57 pelo P, K⁺ e o pH, e o segundo grupo de metais é mais influenciado pelo relevo local, representado pela Declividade e Elevação.

Observa-se nos mapas de distribuição dos metais pesados em estudo, que o uso massivo de agroquímicos está contribuindo para o aumento dos teores de metais pesados (*input*) na microbacia em estudo, e que esses metais estão, provavelmente, ligados aos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e estão sendo transportados (perda de solo das partes altas para as partes baixas) e acumulados nas partes baixas do relevo, causando o enriquecimento de metais.

No Capítulo I, através da interpretações dos mapas de distribuição dos teores naturais de metais, ficou evidente a influência da litologia, da composição mineralógica da fração argila e do relevo nos solos, que associados ao transporte de partículas mais finas do solo e a solubilização do Mn, expondo horizontes subsuperficiais com teores mais elevados de Pb associados aos óxidos de Fe e Al, de menor solubilidade, nas partes mais altas.

A litologia da área de estudo apresenta Pb na composição dos feldspatos presentes nos gnaisses. Mattos et al. (2016), Biondi (2010) e Oliveira e Costa (2004) também encontraram associações que demonstraram que o Pb está ligado a composição dos feldspatos presentes nos gnaisses. Levinson (1980) ao estudar o comportamento geoquímico, indicou que o Pb pode estar associado a outros metais, dentre eles está o Cu, Cd e Cr.

Corroborando com a hipótese de que os teores de Pb, Cr e Cd estão associados, principalmente, ao material de origem nas áreas que apresentam o relevo mais movimentado, com maiores elevações e declividades. Os metais Pb, Cr e Cd apresentaram uma relação direta com a declividade e com a elevação, assim como com Fe e Al o que indica uma maior influência da litologia na distribuição dos teores desses metais.

Ainda referente as interpretações dos mapas de distribuição dos teores naturais de metais pesados (Capítulo I) foram encontradas relações que demonstram a ocorrência de acumulação dos metais Zn, Ni e Co nas partes mais baixas do relevo associados aos óxidos de Mn de maior solubilidade.

Já na presente área de estudo, área com intensa atividade antrópica, observa-se uma relação entre os grupos de metais Co, Cu, Ni, Zn e Mn; e que eles apresentam uma relação inversa a declividade e a elevação, e uma relação positiva e estreita com P e K⁺, demonstrando a contribuição antropogênica dos fertilizantes minerais e orgânicos utilizados na área de estudo. Estes resultados também ressaltam a influência do relevo e o manejo inadequado do solo, favorecendo a erosão, demonstrando que os teores mais elevados são observados nas partes mais baixas e de menor declividade da área de estudo.

Na área de estudo tem-se uma outra fonte de influência na distribuição dos metais pesados que são as atividades agrícolas, que por ser uma área com forte influência antropogênica, com atividade intensiva de agricultura, onde, sistemas inadequados de preparo do solo e uso excessivo de agroquímicos, podem acarretar uma aceleração à degradação do solo, causando a diminuição do seu potencial agrícola, e ainda contribuir com a contaminação/poluição do solo, como resultado da acumulação de elementos tóxicos em níveis indesejáveis.

No entanto, podemos acrescentar que a agricultura desenvolvida na área está contribuindo com o aumento dos teores de Pb e Cd nas partes altas da área, assim como tem contribuindo com o aumento dos teores de Zn, Cu, Ni, Co nas áreas mais baixas e de menor

declividade. Visto que encontrou-se concentração média dos metais pesados (Al, Cd, Pb, Cu, Fe e Zn) excedendo os valores de referência de qualidade para os solos da região serrana do Rio de Janeiro segundo (Lima et al., 2018). Assim, ao se estudar a distribuição dos teores dos metais pesados na área de estudo, observou-se através dos mapas de distribuição espacial, concentrações de Al, Cd, Pb, Co, Cu, Fe, Ni e Zn superiores aos valores de referência de qualidade para a Região Serrana. Estes resultados indicam que as fontes antropogênicas têm um efeito direto no aumento das concentrações dos metais pesados nos solos da área de estudo.

Onde as atividades agrícolas estão contribuindo para entrada de grandes quantidades de metais pesados no solo. Matos (2016) para a cultura da couve flor, salienta que o *input* de metais pesados via adubação orgânica foi na ordem de 8.563,5 g ha⁻¹ para Zn; 4.463,1 g ha⁻¹ para Cu; 26,1 g ha⁻¹ para Ni; 24,1 g ha⁻¹ para Pb; 21,1 g ha⁻¹ para Co; 15,2 g ha⁻¹ para Cr; e 10,9 g ha⁻¹ para Cd. Enquanto o *input* de metais pesados via a adubação mineral foi na ordem de 594,4 g ha⁻¹ para Zn; 472,9 g ha⁻¹ para Cu; 14,2 g ha⁻¹ para Cr; 13,2 g ha⁻¹ para Ni; 11,6 g ha⁻¹ para Pb; 5,5 g ha⁻¹ para Co; e 3,4 g ha⁻¹ para Cd.

Souza (2017) observou para a cultura do tomate, que o *input* de metais pesados via adubação orgânica foi na ordem de 1.932,3 g ha⁻¹ para Mn; 1.707,4 g ha⁻¹ para Zn; 1.274,0 g ha⁻¹ para Cu; 18,1 g ha⁻¹ para Pb; 15,6 g ha⁻¹ para Ni; 13,4 g ha⁻¹ para Cr; 9,6 g ha⁻¹ para Co; 7,7 g ha⁻¹ para Fe; e 4,2 g ha⁻¹ para Cd. E o *input* de metais pesados via a adubação mineral foi na ordem de 396,9 g ha⁻¹ para Zn; 237,3 g ha⁻¹ para Mn; 50,7 g ha⁻¹ para Cu; 14,5 g ha⁻¹ para Cr; 8,0 g ha⁻¹ para Pb; 5,7 g ha⁻¹ para Pb; 5,7 g ha⁻¹ para Fe; 1,7 g ha⁻¹ para Co; 0,5 g ha⁻¹ para Cd. Além desses o autor ainda identificou *input* de outras fontes, tais como herbicidas, inseticidas e fungicidas, na ordem de 3.042,8 g ha⁻¹ para Mn; 1.140,5 g ha⁻¹ para Zn; 1.088,4 g ha⁻¹ para Cu; 3,9 g ha⁻¹ para; 2,3 g ha⁻¹ para Ni; 1,9 g ha⁻¹ para Co; 0,1 g ha⁻¹ para Pb; 0,1 g ha⁻¹ para Cr; e 0,1 g ha⁻¹ para Cd.

Observando a Tabela 21, podemos observar que os fungicidas, herbicidas e inseticidas apresentam diversos metais em sua composição básica, muito deles como princípio ativo. Onde os fungicidas utilizados na área pelos agricultores apresentam altos teores, principalmente de Cu (0,76 - 9.161,39 mg kg^{-1.pc}), Fe (16,52 - 2390,07 mg kg^{-1.pc}), Mn (0,1 - 7304,19 mg kg^{-1.pc}), Ni (0,4 - 558,52 mg kg^{-1.pc}) e Zn (7,1 - 5054,41 mg kg^{-1.pc}); mas apresentam também em sua composição, em menores teores, Co (47 - 813,58 mg kg^{-1.pc}), Pb (0,56 - 27,16 mg kg^{-1.pc}) e Cr (1,3 - 1,75 mg kg^{-1.pc}). Já os herbicidas, apresentam altos teores de Cu (2,55 - 7294,08 mg kg^{-1.pc}) e Fe (4,33 - 1966,53 mg kg^{-1.pc}); e em teores menores Mn (3,35 - 44,40 mg kg^{-1.pc}), Ni (0,08 - 66,35 mg kg^{-1.pc}), Pb (3,00 - 81,33 mg kg^{-1.pc}) e Zn (3,05 - 451,10 mg kg^{-1.pc}). Enquanto os inseticidas apresentam altos teores de Fe (4,59 - 13486,15 mg kg^{-1.pc}), Zn (1,34 - 1373,39 mg kg^{-1.pc}), Mn (1,76 - 566,31 mg kg^{-1.pc}) e Cu (0,32 - 171,87 mg kg^{-1.pc}); e em menores teores Co (47,00 mg kg^{-1.pc}), Cr (8,98 - 29,88 mg kg^{-1.pc}), Pb (25 - 26,59 mg kg^{-1.pc}) e Ni (0,63 - 21,47 mg kg^{-1.pc}).

Ribeiro (2019) mostra para a cultura da alface, que o *input* de metais pesados via adubação orgânica foi na ordem de 5.202,8 g ha⁻¹ para Zn; 4.684,4 g ha⁻¹ para Mn; 2.947,2 g ha⁻¹ para Cu; 57,1 g ha⁻¹ para Ni; 45,7 g ha⁻¹ para Pb; 32,0 g ha⁻¹ para Co; e 9,2 g ha⁻¹ para Cd. Enquanto o *input* de metais pesados via a adubação mineral foi na ordem de 1.903,4 g ha⁻¹ para Mn; 1.885,2 g ha⁻¹ para; Zn; 303,4 g ha⁻¹ para Cu; 35,6 g ha⁻¹ para Pb; 15,00 g ha⁻¹ para Cr; 9,7 g ha⁻¹ para Ni; 4,0 g ha⁻¹ para Co; e 2,0 g ha⁻¹ para Cd.

Já para a cultura da salsa, Ribeiro (2019) demonstra que o *input* de metais pesados via adubação orgânica para cultura da salsa, foi na ordem de 4.811,3 g ha⁻¹ para Zn; 4.730,6 g ha⁻¹ para Mn; 2.925,3 g ha⁻¹ para Cu; 49,6 g ha⁻¹ para Ni; 49,5 g ha⁻¹ para Cr; 43,4 g ha⁻¹ para Pb; 29,0 g ha⁻¹ para Co; e 9,2 g ha⁻¹ para Cd. E o *input* de metais pesados via a adubação mineral foi na ordem de 1.352,3 g ha⁻¹ para Zn; 1.247,1 g ha⁻¹ para Mn; 262,1 g ha⁻¹ para Cu; 28,9 g ha⁻¹ para Pb; 15,0 g ha⁻¹ para Cr; 10,2 g ha⁻¹ para Ni; 3,0 g ha⁻¹ para Co; e 1,5 g ha⁻¹ para Cd.

Gonçalves (2019) trabalhando com couve mineira, observou que o *input* de metais pesados via adubação orgânica foi na ordem de 75.986,4 g ha⁻¹ para Fe; 2.852,1 g ha⁻¹ para Mn; 2.452,5 g ha⁻¹ para Cu; 2.201,9 g ha⁻¹ para Zn; 253,7 g ha⁻¹ para Pb; 38,9 g ha⁻¹ para Ni; 32,3 g ha⁻¹ para Cd; e 27,0 g ha⁻¹ para Cr. Enquanto o *input* de metais pesados via a adubação mineral foi na ordem de 3.544,5 g ha⁻¹ para Fe; 202,1 g ha⁻¹ para Mn; 37,6 g ha⁻¹ para Zn; 26,9 g ha⁻¹ para Cu; 22,8 g ha⁻¹ para Pb; 7,9 g ha⁻¹ para Ni; 6,7 g ha⁻¹ para Cr; e 2,0 g ha⁻¹ para Cd.

Verifica-se nos trabalhos desenvolvidos por Matos (2016), Souza (2017), Ribeiro (2019) e Gonçalves (2019) relações estreitas entre teores de metais pesados em solos cultivados com couve flor, tomate, alface, salsa e couve mineira e a relevante contribuição dos insumos agrícolas, massivamente, utilizados, principalmente os fertilizantes fosfatados e potássicos e a cama de ave. Diversos estudos (CHEN et al., 2009; SHAMUYARIRA E GUMBO et al., 2014; CHEN et al., 2018; LAIDLAW et al., 2017; SHAO et al., 2018) apontam que a contaminação por metais pesados em solos agrícolas, tornou-se uma preocupação ambiental em todo o mundo, sendo que a aplicação contínua de adubos e outros agroquímicos resultam em maior acúmulo destes elementos tóxicos no solo ao longo do tempo.

Pode-se observar na Tabela 30 a quantidade extraída (g ha⁻¹) dos metais pesados pelas hortaliças (couve flor, tomate, alface, salsa e couve mineira).

Para a cultura da couve flor, Matos (2016) observou que as plantas extraíram, em média, aproximadamente, 274,0 g.ha⁻¹ de Mn; 160,0 g.ha⁻¹ de Zn; 40,0 g.ha⁻¹ de Ni; 25 g.ha⁻¹ de Cr; 18,0 g.ha⁻¹ de Cu; 15,0 g.ha⁻¹ de Pb; e 2,5 g.ha⁻¹ de Cd. Enquanto Souza (2017) encontrou que as plantas de tomate extraíram em média de 2.180,6 g.ha⁻¹ de Fe; 753,0 g.ha⁻¹ de Mn; 518,9 g.ha⁻¹ de Cu; 353,3 g.ha⁻¹ de Zn; 15,5 g.ha⁻¹ de Co; 12,0 g.ha⁻¹ de Pb; 3,0 g.ha⁻¹ de Ni; 2,6 g.ha⁻¹ de Cr; e 0,5 g.ha⁻¹ de Cd.

Tabela 30. Quantidade de extraída, em g ha⁻¹, de metais pesados pelas hortaliças (couve flor, tomate, alface, salsa e couve mineira).

Trabalhos	Cultura	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		g ha ⁻¹								
Matos (2016)	Couve Flor	2,5	-	25,0	18,0	-	274,0	40,0	15,0	160,0
Souza (2017)	Tomate	0,5	15,5	2,6	518,9	2180,6	753,0	3,0	12,0	353,3
Ribeiro (2019)	Alface	0,4	2,0	-	23,3	786,0	106,7	1,5	13,5	104,3
	Salsa	2,0	10,9	-	186,8	3995,9	405,5	10,6	44,4	306,1
Gonçalves (2019)	Couve Mineira	4,0	2,0	11,6	20,9	3846,36	62,3	7,4	30,1	88,3

¹Outras = outras fontes de insumos, tais como herbicidas, inseticidas e fungicidas.

Ribeiro (2019) analisou que para a cultura da alface, que as plantas extraíram aproximadamente 786,0 g.ha⁻¹ de Fe; 106,7 g.ha⁻¹ de Mn; 104,3 g.ha⁻¹ de Zn; 23,3 g.ha⁻¹ de Cu; 13,5 g.ha⁻¹ de Pb; 2,0 g.ha⁻¹ de Co; 1,5 g.ha⁻¹ de Ni; e 0,4 g.ha⁻¹ de Cd. Já para as plantas de salsa, encontrou que 3.995,9 g.ha⁻¹ de Fe; 405,5 g.ha⁻¹ de Mn; 306,1 g.ha⁻¹ de Zn; 186,8 g.ha⁻¹ de Cu; 44,4 g.ha⁻¹ de Pb; 10,9 g.ha⁻¹ de Co; 10,6 g.ha⁻¹ de Ni; e 2,0 g.ha⁻¹ de Cd. E Gonçalves (2019) observou para cultura da couve mineira, a extração de 3.846,36 g.ha⁻¹ de Fe; 88,3 g.ha⁻¹ de Zn; 62,3 g.ha⁻¹ de Mn; 30,1 g.ha⁻¹ de Pb; 20,9 g.ha⁻¹ de Cu; 11,6 g.ha⁻¹ de Cr; 7,4 g.ha⁻¹ de Ni; 4,0 g.ha⁻¹ de Cd; e 2,0 g.ha⁻¹ de Co.

Em comparação ao aporte de metais via adubação (adubação orgânica e mineral), as quantidades extraídas pelas hortaliças foram bem inferiores às aplicadas pela adubação total (orgânica+mineral), demonstrando que houve um excedente de todos os metais pesados em

estudo, com exceção do Cr. Pode-se observar na Tabela 20 que a adubação orgânica apresenta uma maior contribuição de metais pesados nos solos da área de estudo quando comparada a adubação mineral. Observou-se, de uma forma geral, uma menor contribuição Cr (52%) e maior contribuição de Cu (99%) e Zn (98%), mas, normalmente, está contribuindo com pelo menos 75% do total de entrada no solo. Diversos estudos apontam que a aplicação contínua de adubos orgânicos resulta em maior acúmulo destes elementos no solo ao longo do tempo (NING et al., 2017; HATTAB et al., 2019).

As análises indicam que existem três fontes de variabilidade na distribuição dos teores dos metais pesados nos solos da área de estudo: uma caracterizada pelo relevo associado ao material de origem; o manejo inadequado do solo, e aplicação massiva de agroquímicos.

6.6. CONCLUSÕES

- A utilização do método de RF foi superior aos modelos BRT e ANN na predição da distribuição espacial dos teores de metais pesados.
- As concentrações médias de Fe, Al, Cu, Zn, Pb e Cd foram todos mais altas que os valores de referência de qualidade para os solos agrícolas da região serrana do Rio de Janeiro, com a concentração média de Cd sendo dez vezes superior. As concentrações médias de Cr, Co, Ni e Mn foram inferiores aos valores de referência.
- As fontes antropogênicas têm um efeito direto nas concentrações dos metais pesados nos solos da área de estudo, onde o manejo agrícola está contribuindo para entrada de grandes quantidades de metais pesados no solo.
- Os resultados indicam que a área de estudo apresenta contaminação para os metais pesados Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd.
- As análises indicam três fontes de variabilidade na distribuição dos teores dos metais pesados nos solos da área de estudo: uma caracterizada pelo relevo associado ao material de origem; o manejo inadequado do solo, e aplicação massiva de agroquímicos.

7. CONCLUSÕES GERAIS

- A utilização dos modelos geoestatístico e Random Forest demonstraram ser métodos de previsão rápidos e precisos, fornecedores de informações de alta qualidade, podendo assim serem utilizados como ferramentas úteis para análise da distribuição e variabilidade espacial de metais pesados.
- O mapeamento digital de metais pesados demonstrou ser uma técnica promissora no estudo dos teores desses elementos tanto em áreas com baixa atividade antrópica como também em áreas com cultivo intensivo de hortaliças.
- De uma forma geral, os fatores que estão influenciando a distribuição natural dos metais pesados na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro são o relevo local e o material de origem dos solos.
- A variabilidade espacial da fertilidade natural dos solos na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro é influenciada, principalmente pelo material de origem do solo, forma do relevo e a cobertura vegetal do solo.
- O cultivo intensivo de hortaliças, há mais de cinco décadas, em agroecossistemas de montanha em Nova Friburgo - RJ, propiciou alterações na variabilidade espacial da fertilidade do solo, alterando os fatores influenciadores da distribuição da fertilidade, que em condições naturais era influenciada pelo material de origem do solo e a cobertura do solo e em situações de uso intensivo passou a ser influenciada pelos fatores relevo local e atividades agrícolas, promovendo enriquecimento nos teores, principalmente, de P e K⁺.
- A distribuição dos metais pesados em agroecossistemas de montanha, é influenciada pelo uso intensivo das atividades agrícolas desenvolvidas, apresentando efeito direto nas concentrações dos metais pesados nos solos, contribuindo para o *input* de grandes quantidades de metais pesados no solo, alterando assim a dinâmica de distribuição natural dos metais, que antes era influenciada somente pelo relevo e material de origem dos solos e passando a ser influenciada pela associação das atividades agrícolas como relevo local e material de origem do solo.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De um modo geral, as práticas de manejo adotadas pelos produtores agrícolas, associadas a condição de relevo e o material de origem dos solos da região, foram as principais fontes de contribuição para o aumento nos teores de metais pesados e de P e K⁺ do solo.

Onde, o manejo agrícola se caracteriza por um uso intensivo do solo e inadequado para a topografia local, em áreas de montanha, com preparo do solo caracterizado por aração, seguida de gradagem, realizadas no sentido da pendente, comumente conhecida como “morro abaixo”. A adoção de práticas de preparo do solo pouco recomendáveis para áreas de montanha somado a utilização de elevada quantidade de fertilizantes minerais e orgânicos e de outros agroquímicos (inseticidas, fungicidas, herbicidas, etc) resulta em fortes impactos ao agroecossistemas de montanha. A perda de solo por erosão poderá, dessa forma, contribuir para a contaminação do solo e dos corpos d’água que são utilizados na microbacia como fonte de água para os animais e irrigação.

As alternativas de manejo para as áreas em questão devem visar a conservação do solo, principalmente, por se tratarem de áreas montanhosas, adotando práticas conservacionistas do solo e da água, necessárias para uma produção agrícola sustentável. Sugere-se a utilização de plantio em nível (curva de nível), se possível a construção e manutenção de terraços, assim como a utilização de plantas de cobertura, visando a proteção do solo, e o aporte e a manutenção da matéria orgânica, como também a rotação de cultura. A adubação e calagem deverão ser baseadas em análises de solo e aplicação de defensivos agrícolas de forma consciente, sendo que ambas as atividades deverão receber uma recomendação técnica realizada por profissionais aptos.

Espera-se que esse estudo possa impulsionar outros trabalhos com a utilização de métodos de mineração de dados na predição de teores de metais pesados em solos naturais ou agrícolas. E que o mapeamento digital de metais pesados seja a cada dia mais utilizado nos estudos de contaminação e poluição do solo, auxiliando no planejamento e tomada de decisão.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, K.; MINASNY, B.; GREVE, M. B.; GREVE, M. H. Constructing a soil class map of Denmark based on the FAO legend using digital techniques. **Geoderma** v. 214, p. 101-113, 2014.
- ADIMALLA, N.; QIAN, H.; WANG, H. Assessment of heavy metal (HM) contamination in agricultural soil lands in northern Telangana, India: an approach of spatial distribution and multivariate statistical analysis. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 4, p. 246, 2019.
- ADRIANO, D. C. **Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals**. Springer, New York, USA, 876 p. 2001.
- AERTSEN, W.; KINT, V.; DE VOS, B.; DECKERS, J.; VAN ORSHOVEN, J.; MUYS, B. Predicting forest site productivity in temperate lowland from forest floor, soil and litterfall characteristics using boosted regression trees. **Plant and soil**, v. 354, n. 1-2, p. 157-172, 2012.
- ALBUQUERQUE, J. A.; REINERT, D. J.; FIORIN, J. E. Variabilidade de solo e planta em Podzólico Vermelho- Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p. 151-157, 1996.
- ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; AGUIAR ACCIOLY, A. M.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, p. 4198, 2015.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Química dos solos intemperizados. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, p. 381-447, 2016.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, p. 729-737, 2005.
- ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soil. In: ALLOWAY, B.J. (org.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, p. 29-39, 1995.
- ALLOWAY, B.J; AYERS, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2 ed. CRC Press. 395p, 1996.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. D.; BARROS, F. M. D. R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016.
- ALVAREZ, V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H (Editores). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5^a Aproximação**. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais - CFSEMG, Viçosa, MG, 359 p., 1999.

AL-WABEL, M.; SALLAM, A. E. A. S.; USMAN, A. R.; AHMAD, M.; EL-NAGGAR, A. H.; EL-SAEID, M. H.; AL-FARAJ, A.; EL-ENAZI, K.; AL-ROMIAN, F. A. Trace metal levels, sources, and ecological risk assessment in a densely agricultural area from Saudi Arabia. **Environmental monitoring and assessment**, v. 189, n. 6, p. 252, 2017.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÁ, O. R. **Química dos metais pesados no solo**. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F (Ed.). Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Viçosa, Minas Gerais. pp. 249-312. 2009.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de Metais Pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p 345-353, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo Siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p. 9-16, 1997.

ANDRIOTTI, J. L. S. **Fundamentos de estatística e geoestatística**. São Leopoldo: Editora Unisinos, 2003. 165 p.

ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G. Principais classes de solo do Estado do Rio de Janeiro. In: FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. C; ZONTA, E.; ANJOS, L. H. C; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; GUERRA, J. G. M.; FERREIRA, M. B. C.; LEAL, M. A. A.; CAMPOS, D. V. B.; POLIDORO, J. C. **Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília, DF: Embrapa, p. 37-68, 2013.

AQUINO, R. E. D.; CAMPOS, M. C. C.; MARQUES JÚNIOR, J.; OLIVEIRA, I. A. D.; MANTOVANELI, B. C.; SOARES, M. D. R. Geoestatística na avaliação dos atributos físicos em Latossolo sob floresta nativa e pastagem na região de Manicoré, Amazonas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 397-406, 2014.

AQUINO, R. E.; MARQUES JÚNIOR, J.; CAMPOS, M. C. C.; OLIVEIRA, I. A. D.; SIQUEIRA, D. S. Distribuição espacial de atributos químicos do solo em área de pastagem e floresta. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, p. 32-41, 2014.

ARAUJO, A. A. V. **Variabilidade espacial de propriedades químicas e granulométricas do solo na definição de zonas homogêneas de manejo**. 2002. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) - Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Estadual de São Paulo.

ARAUJO, W. S.; SOBRINHO, N. M. B. A. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v. 7, p. 167-180, 2000.

ARTUR, A. G.; OLIVEIRA, D. P.; COSTA, M. C.; ROMERO, R. E.; SILVA, M. V.; FERREIRA, T. O. Variabilidade espacial dos atributos químicos do solo, associada ao microrrelevo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, p. 141-149, 2014.

ATAFAR, Z.; MESDAGHINIA, A.; NOURI, J.; HOMAEE, M.; YUNESIAN, M.; AHMADIMOGHADDAM, M.; MAHVI, A. H. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. **Environmental monitoring and assessment**, v. 160, n. 1-4, p. 83, 2010.

ATKINSON, Peter M.; TATNALL, A. R. L. Introduction neural networks in remote sensing. **International Journal of remote sensing**, v. 18, n. 4, p. 699-709, 1997.

AXE, L.; TRIVEDI, P. Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides. **Colloid Interface Science**, San Diego, v. 247, p. 259-265, 2002.

BACON, J. R.; HUDSON, G. A flexible methodology for the characterisation of soils: a case study of the heavy metal status of a site at Dornach. **Science of the total environment**, v. 264, p. 153-162, 2001.

BARBOSA, D. R. Alterações no Solo Provocadas pela Produção Intensiva de Hortaliças na Microbacia Hidrográfica de Barracão dos Mendes – Nova Friburgo, RJ. 124f. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica/RJ. 2019.

BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P.; HENDERSON, C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, p. 255-264, 2006.

BARCELÓ, J. U. A. N.; POSCHENRIEDER, CHARLOTTE. Estrés vegetal inducido por metales pesados. **Investigación y Ciencia**, v. 154, p. 54, 1989.

BEHRENS, T.; FÖRSTER, H.; SCHOLTEN, T.; STEINRÜCKEN, U.; SPIES, E. D.; GOLDSCHMITT, M. Digital soil mapping using artificial neural networks. **Journal of plant nutrition and soil science**, v. 168, n. 1, p. 21-33, 2005.

BEKELE, A.; HUDDNALL, W. H. Spatial variability of soil chemical properties of a prairie-forest transition in Louisiana. **Plant and Soil**, v. 280, p. 7-21, 2006.

BERGMEIR, C.; BENÍTEZ, J.M., Neural Networks in R Using the Stuttgart Neural Network Simulator: RSNNS. **Journal of Statistical Software**, v. 46, n. 7, p. 1-26, 2012.

BERNER, P. G. M.; VIEIRA, S. R.; LIMA; E.; ANJOS, L. H. C. D. Variabilidade espacial de propriedades físicas e químicas de um Cambissolo sob dois sistemas de manejo de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 5, p. 837-844, 2007.

BERTOLANI, F. C.; VIEIRA, S. R. Variabilidade espacial da taxa de infiltração de água e espessura do horizonte A, em um Argissolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 987-995, 2001.

BHATTI, A. U.; MULLA, D. J.; FRAZIER, B. E. Estimation of soil properties and wheat yields on complex eroded hills using geostatistics and thematic mapper images. **Remote Sensing Environment**, v. 37, p. 181-191, 1991.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco.** Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 58 p. 2010.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, 2011.

BLASER, P.; ZIMMERMANN, S.; LUSTER, J.; SHOTYK, W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. **Science of the Total Environment**, v. 249, p. 257-280, 2000.

BODAGHABADI, M. B.; MARTÍNEZ-CASASNOVAS, J.; SALEHI, M. H.; MOHAMMADI, J.; BORUJENI, I. E.; TOOMANIAN, N.; GANDOMKAR, A. Digital soil mapping using artificial neural networks and terrain-related attributes. **Pedosphere**, v. 25, p. 580-591, 2015.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. Third Ed. New York, John Wiley & Sons, 2002. 320p.

BOSCOV, M. E. G., **Geotecnia Ambiental**. Primeira Edição. Brasília, Oficina de Textos, 248p. 2008.

BOTTEGA, E. L.; QUEIROZ, D. M.; PINTO, F. A. C.; SOUZA, C. M. A. Variabilidade espacial de atributos do solo em sistema de semeadura direta com rotação de culturas no cerrado brasileiro. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, p. 1-9, 2013.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18, 2004.

BREIMAN, L. Manual on setting up, using, and understanding random forests v3.1. Statistics Department University of California Berkeley, CA, USA, v. 1, 2002.

BREIMAN, L. Random forests. **Machine learning**, v. 45, n. 1, p. 5-32, 2001.

BURAK, D. L.; FONTES, M. P. F.; SANTOS, N. T.; MONTEIRO, L. V. S.; MARTINS, E. S.; BECQUER, T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, v. 160, n. 2, p. 131-142, 2010.

BURROUGH, P. A. **Principles of geographical information systems for land resources assessment**. Oxford, Clarendon Press, 1987. 193p.

CAI, L.; XU, Z.; REN, M.; GUO, Q.; HU, X.; HU, G.; WAN, H.; PENG, P. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 78, p. 2-8, 2012.

CAMARGO, O. A. de. **Micronutrientes no solo**. IN: REUNIAO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 17. Londrina, 1988. Anais. Londrina: EMBRAPA-CNPSO / IAPAR / SBCS, 1988. p.103-117.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E., ed. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal**, CNPQ; FAPESP; POTAPOS, 2001. 599p.

CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S.; DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 6, p. 83-88, 1982.

CAMBARDELLA, C.A.; MOOMAN, T.B.; NOVAK, J.M.; PARKIN, T.B.; KARLEM, D.L.; TURVO, R.F. & KONOPA, A.E. Field scale variability of soil properties in central Iowa soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.58, p.1501-1511, 1994.

CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. **Ambiência**, v. 6, p. 547-565, 2010.

CAMPOS, M. C. C.; JÚNIOR, J. M.; PEREIRA, G. T.; DE SOUZA FREITAS, E. V. Dependência espacial de atributos químicos em área cultivada com cana-de-açúcar em Pereira Barreto, SP. **Revista Ciência Agronômica**, v. 38, p. 350-359, 2007.

CANADAS, R. C.; SANCHIDRIAN, J. R.; RIVERO, V. C. Distribucion de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas em algunos tipos de suelos. **Anales de Edafología y Agrobiología**, Madrid, v. 45, p. 613-630, 1986.

CARVALHO FILHO, A. de; LUMBRERAS. J. F.; WITTERN. K. P.; LEMOS, A. L.; SANTOS, R. D. dos; CALDERANO FILHO. B.; MOTHCI, E. P.; ITURRI LARACH, J. O.; CONCEIÇÃO, M. da; TAVARES. N. P.; SANTOS, H. G. dos; GOMES. J. B. V.; CALDERANO, S. B.; GONÇALVES, A. O.; MARTORANO, L. G.; SANTOS, L. C. de O; BARRETO, W. de O.; CLAESSEN, M. E. C.; PAULA, J. L. de; SOUZA, J. L. R. de; LIMA, T. da C.; ANTONELLO, L. L.; LIMA, P. C. de; OLIVEIRA, R. P. de; AGLIO, M. L. D. **Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do estado do Rio de Janeiro**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 32. Embrapa Solos, 2003.

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. 1CD-Rom, 2000.

CARVALHO JUNIOR, W.; CALDERANO FILHO, B.; CHAGAS, C. S.; BHERING, S. B.; PEREIRA, N. R.; PINHEIRO, H. S. K. Regressão linear múltipla e modelo Random Forest para estimar a densidade do solo em áreas montanhosas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1428-1437, 2016.

CARVALHO JUNIOR, W.; CHAGAS, C. D. S.; LAGACHERIE, P.; FILHO, B. C.; BHERING, S. B. Evaluation of statistical and geostatistical models of digital soil properties mapping in tropical mountain regions. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 706-717, 2014.

CARVALHO, I. G.; **Fundamentos da Geoquímica dos processos Exógenos**, Bureau Gráfica e Editora: Bahia, 239 p. 1995.

CARVALHO, J. R. P.; SILVEIRA, P. M.; VIEIRA, S. R. Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparamos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, p. 1151-1159, 2002.

CARVALHO, M. P.; TAKEDA, E. Y.; FREDDI, O. S. Variabilidade espacial de atributos de um solo sob videira em Vitória Brasil (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 695-703, 2003.

CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C.B.; ALLEONI, L.R.F; CAMARGO, O.A. Copper desorption in a variable eletrical charge soil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 61, p. 196-202, 2004.

CASTILLO, M. S.; WRIGHT, A. L. Soil phosphorus pools for Histosols under sugarcane and pasture in the Everglades, USA. **Geoderma**, v. 145, p. 130-135, 2008.

CAVALCANTE, E. G. S.; ALVES, M. C.; SOUZA, Z. M. D.; PEREIRA, G. T. Variabilidade espacial de atributos químicos do solo sob diferentes usos e manejos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1329-1339, 2007.

CAVALLARO, N.; McBRIDE, M. B. Activities of Cu+2 and Cd+2 in soil solutions as affected by pH. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 729-732, 1980.

CHAGAS, C. S.; PINHEIRO, H. S. K.; JUNIOR, W. C.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, N. R.; BHERING, S. B. Data mining methods applied to map soil units on tropical hillslopes in Rio de Janeiro, Brazil. **Geoderma Regional**, v. 9, p. 47-55, 2017.

CHAGAS, C. S.; FERNANDES FILHO, E. I.; VIEIRA, C. A. O.; SCHAEFER, C. E. G. R.; CARVALHO JÚNIOR, W. Atributos topográficos e dados do Landsat7 no mapeamento digital de solos com uso de redes neurais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, n. 5, p. 497-507, 2010.

CHAGAS, C. S.; VIEIRA, C. A. O.; FERNANDES FILHO, E. I. Comparison between artificial neural networks and maximum likelihood classification in digital soil mapping. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, n. 2, p. 339-351, 2013.

CHAVES, L. H. G.; FARIAS, C. H. A. Variabilidade espacial de cobre e manganês em Argissolo sob cultivo de cana-de-açúcar. **Revista Ciência Agronômica**, v. 40, p. 211-218, 2009.

CHEN, L.; WANG, G.; WU, S.; XIA, Z.; CUI, Z.; WANG, C.; ZHOU, S. Heavy Metals in Agricultural Soils of the Lihe River Watershed, East China: Spatial Distribution, Ecological Risk, and Pollution Source. **International journal of environmental research and public health**, v. 16, n. 12, p. 2094, 2019.

CHEN, L.; ZHOU, S.; SHI, Y.; WANG, C.; LI, B.; LI, Y.; WU, S. Heavy metals in food crops, soil, and water in the Lihe River Watershed of the Taihu Region and their potential health risks when ingested. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 141-149, 2018.

CHEN, T.; LIU, X. M.; LI, X.; ZHAO, K.; ZHANG, J. B.; XU, J. M.; SHI, J. C.; DAHLGREN, R. A. Heavy metal sources identification and sampling uncertainty

analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou, China. **Environmental pollution**, v. 157, n. 3, p. 1003-1010, 2009.

CHESWORTH, W. The parent rock effect in the genesis of soil. **Geoderma**, v. 10, p. 215-225, 1973.

CHU, Y.; LIU, S.; CAI, G.; BIAN, H. Artificial neural network prediction models of heavy metal polluted soil resistivity. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, p. 1-21, 2019.

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

CLIMATE-DATA.ORG. **Clima**: Nova Friburgo. Disponível em: <<http://pt.climate-data.org/location/33678/>>. Acesso em 24 de julho de 2016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, no. 249, de 30/12/2009, 81-84p. Disponível em <<http://mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>, acesso em 3 de junho 2018.

CORÁ, J. E.; ARAÚJO, A. V.; PEREIRA, G. T.; BERALDO, J. M. G. Variabilidade espacial de atributos do solo para adoção do sistema de agricultura de precisão na cultura de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 1013-1021, 2004.

CORRÊA, A. N.; TAVARES, M. H. F.; URIBE-OPAZO, M. A. Variabilidade espacial de atributos físicos do solo e seus efeitos sobre a produtividade do trigo. **Semina: ciências agrárias**, v. 30, p. 81-94, 2009.

COSTA, A. C. S. **Intemperismo químico e influência antropogênica em uma bacia tropical granito-gnáissica situada na Região Serrana-RJ**. 133f. Dissertação (Mestrado em Geociências/Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói/RJ. 2017.

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

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 213-250, 2006.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS, G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos se solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazônica**, v. 37, n. 1, p. 91-98, 2007.

CURI, N. **Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil**. West Lafayette: Purdue Univ., 1983. 158p. Ph.D. Thesis.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Effect of Parent Rocks on Chemical and Mineralogical Properties of Some Oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, p. 153-158, 1987.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of oxisols from the central Plateau of Brazil1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 341-346, 1984.

CUTLER, D. R.; EDWARDS JR, T. C.; BEARD, K. H; CUTLER, A.; HESS, K. T; GIBSON, J.; LAWLER J. J. Random forests for classification in ecology. **Ecology**, v. 88, n. 11, p. 2783-2792, 2007.

CYBENKO, G. (1988). **Continuous valued neural networks with two hidden layers are sufficient.** Technical report, Department of Computer Science, Tufts University, Medford, MA.

DADALTO, G. G.; FULLIN, E. A. **Manual de recomendação de calagem e adubação para o Estado do Espírito Santo: 4º aproximação.** Vitória: SEEA/Incaper, 2001.

DALCHIAVON, F. C.; CARVALHO, M. DE P. E; ANDREOTTI, M.; MONTANARI, R. Variabilidade espacial de atributos da fertilidade de um Latossolo Vermelho Distroférrico sob Sistema Plantio Direto. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 453-461, 2012.

DE WIJS, H. Statistics of ore distribution. Part I: frequency distribution of assay values. **Journal of the Royal Netherlands Geological and Mining Society**, v. 13, p. 365-375, 1951.

DE WIJS, H. Statistics of ore distribution. Part II: Theory of binomial distribution applied to sampling and engineering problems. **Journal of the Royal Netherlands Geological and Mining Society**, v. 15, p. 125-24, 1953.

DE'ATH, Glenn. Boosted trees for ecological modeling and prediction. **Ecology**, v. 88, n. 1, p. 243-251, 2007.

DEER, W. A; HOWIE, R. A; ZUSSMAN, J. Minerais Constituintes das Rochas: uma Introdução. 2ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 734 p. 2000.

DOMINGUES, T. C. G. **Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agronômico, Campinas, 75 p. 2009.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. Manual de métodos de análise de solos. Segunda Edição. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos. 2011.

DREW, Philip J.; MONSON, John RT. Artificial neural networks. **Surgery**, v. 127, n. 1, p. 3-11, 2000.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EL HADDAD, J.; BRUYÈRE, D.; ISMAËL, A.; GALLOU, G.; LAPERCHE, V.; MICHEL, K.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Application of a series of artificial neural networks to on-site quantitative analysis of lead into real soil samples by laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 97, p. 57-64, 2014.

ELITH, J.; LEATHWICK, J. **Boosted Regression Trees for ecological modeling**. 2017. Disponível em: < <http://cran.r-project.org/web/packages/dismo/vignettes/brt.pdf>>. Acesso em: 10 mai. 2018.

ELITH, J.; LEATHWICK, J.R.; HASTIE, T. A working guide to boosted regression trees. **Journal of Animal Ecology**, v. 77, n. 4, p. 802-813, 2008.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 2013.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Editor técnico, Fábio Cesar da Silva. 2 ed. Ver. Ampl. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p. 627, 2009.

EVANGELOU, V. P. **Environmental Soil and Water Chemistry: principles and applications**. New York: John Wiley & Sons, 564 p. 1998.

EVANS, L. J. Chemistry of metal retention by soils. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 1046-1056, 1989.

FADIGAS, F. D. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H.C.; FREIXO, A. A. 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.

FADIGAS, F. D. S.; AMARAL SOBRINHO; N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v.61, p.151-159, 2002.

FERREIRA, E. P.; COELHO, R. M.; VALLADARES, G. S.; DIAS, L. M. S.; ASSIS, A. C.; SILVA, R. C.; AZEVEDO, A. C.; ABREU, C. A. Mineralogy and Concentration of Potentially Toxic Elements in Soils of the São Francisco Sedimentary Basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

FERREIRA, S. A. D.; SANTANA, D. P.; FABRIS, J. D.; CURI, C.; NUNES FILHO, E.; COEY, J. M. D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 167-174, 1994.

FLORENZANO, T. G. **Imagens de satélite para estudos ambientais**. Oficina de textos, 2002.

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

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v.72, p.37-51, 1996.

FONTES, M.R.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A.C. Concreções ferruginosas de alguns solos Brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.9, p.113-117, 1985.

FORD, R. G.; ACHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/ precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v. 74, p. 41-62, 2001.

FRANKLIN, J. **Mapping species distributions: spatial inference and prediction.** Cambridge University Press, 2010. 319p.

FREIRE, L. R.; CAMPOS, D. V. B.; ANJOS, L. H. C.; ZONTA, E.; PEREIRA, M. G.; BLOISE, R. M.; MOREIRA, G. N. C.; EIRA, P. A. Análise química de amostras de terra. In: FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. C.; ZONTA, E.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; GUERRA, J. G. M.; FERREIRA, M. B. C.; LEAL, M. A. A.; CAMPOS, D. V. B.; POLIDORO, J. C (Editores). **Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro.** Brasília, DF: Embrapa, 430 p. 2013.

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, p. 82-96, 2011.

FROGBROOK, Z. L.; OLIVER, M. A.; SALAHI, M.; ELLIS, R. H. Exploring the spatial relations between cereal yield and soil chemical properties and the implications for sampling. **Soil Use and Management**, v. 18, p. 1-9, 2002.

GADDE, R.R.; LAITINEN, H.A. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 46, p. 2022-2026, 1974.

GAMA, J.; CARVALHO, A. C. P. D. L.; FACELI, K.; LORENA, A. C.; OLIVEIRA, M. **Extração de conhecimento de dados:** data mining. 3^a edição. Editora Sílabo, 2017. 436p.

GAO, Y. Z.; HE, J.; LING, W.; HU, H.; LIU, F. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. **Environment International**, New York, v. 29, p. 613-618, 2003.

GHAZI, F. F. Estimation of Heavy Metals Contamination in the Soil of Zaafaraniya City Using the Neural Network. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2018. p. 012058.

GOKCEOGLU, C.; ZORLU, K. (2004) A Fuzzy Model to Predict the Uniaxial Compressive Strength and the Modulus of Elasticity of a Problematic Rock. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 17, n. 1, p. 61-72, 2004.

GONÇALVES, R. G. M. **Fatores de Transferência de Metais Pesados do Solo para Plantas de Couve Manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) Cultivadas na Microracia do Rio Jacó, Petrópolis - RJ.** 100f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica/RJ. 2019.

GRIMM, R.; BEHRENS, T.; MÄRKER, M.; ELSENBEE, H. Soil organic carbon concentrations and stocks on Barro Colorado Island - Digital soil mapping using Random Forests analysis. **Geoderma**, v.146, p.102-113, 2008.

GUERRA, A. J. T.; MARÇAL, M. dos S. **Geomorfologia ambiental.** Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, p.192, 2006.

GUERRA, P.A.G. **Geoestatística operacional.** Brasília, Ministério das Minas e Energia, Departamento de Produção Mineral, 1988. 145p.

GUILHERME, L. R. G.; ANDERSON, S. J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E. A. (Ed.). **Adsorption of metals by geomedia:** variables, mechanisms, and model applications. San Diego, Academic Press, p. 209-228, 1998.

GUO, G. L.; ZHOU, Q. X.; KOVAL, P. V.; BELOGOLOVA, G. A. Speciation distribution of Cf, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. **Australian Journal of Soil Research**, v. 44, p. 135-142, 2006.

GUO, G. L.; ZHOU, Q. X.; KOVAL, P. V.; BELOGOLOVA, G. A. Speciation distribution of Cf, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. **Australian Journal of Soil Research**, v. 44, p. 135-142, 2006.

GUO, P. T.; LI, M. F.; LUO, W.; TANG, Q. F.; LIU, Z. W.; LIN, Z. M. Digital mapping of soil organic matter for rubber plantation at regional scale: An application of random forest plus residuals kriging approach. **Geoderma**, v. 237, p. 49-59, 2015.

GUO, P. T.; WU, W.; SHENG, Q. K.; LI, M. F.; LIU, H. B.; WANG, Z. Y. Prediction of soil organic matter using artificial neural network and topographic indicators in hilly areas. **Nutrient cycling in agroecosystems**, v. 95, n. 3, p. 333-344, 2013.

HASSAN-ESFAHANI, L.; TORRES-RUA; A.; JENSEN, A.; MCKEE, M. Assessment of surface soil moisture using high-resolution multi-spectral imagery and artificial neural networks. **Remote Sensing**, v. 7, n. 3, p. 2627-2646, 2015.

HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R.; FRIEDMAN, J. **The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction.** Springer Science & Business Media, 2009. 745 p.

HATTAB, S.; BOUGATTASS, I.; HASSINE, R.; DRIDI-AL-MOHANDES, B. Metals and micronutrients in some edible crops and their cultivation soils in eastern-central region of Tunisia: A comparison between organic and conventional farming. **Food chemistry**, v.270, p.293-298. 2019.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.19, p.125-140, 2005.

HENGL, T.; HEUVELINK, G. B. M.; KEMPEN, B.; LEENAARS, J. G. B.; WALSH, M. G.; SHEPHERD, K. D.; SILA, A.; MACMILLAN, R. A.; JESUS, J. M.; TAMENE, L.; TONDOH, J. E. Mapping soil properties of Africa at 250 m resolution: random forests significantly improve current predictions. **PLoS one**, v. 10, n. 6, e0125814, 2015.

HEUNG, B.; BULMER, C. E.; SCHMIDT, M. G. Predictive soil parent material mapping at a regional-scale: A Random Forest approach. **Geoderma**, v. 214, p. 141-154, 2014.

HU, N.; LI, Z.; HUANG, P.; TAO, C. Distribution and mobility of metals in agricultural soils near a copper smelter in South China. **Environmental Geochemistry and Health**, Amsterdam, v.28, p.19-26, 2006.

HUA, J.; XIONG, Z.; LOWELY, J.; SUH, E.; DOUGHERTY, E.R. Optimal number of features as a function of sample size for various classification rules. **Bioinformatics**, v. 21, n. 8, p. 1509-1515, 2004.

HUANG, Y.; WANG, L.; WANG, W.; LI, T.; HE, Z.; YANG, X. Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 3034-3042, 2019.

HUISMAN, D. J.; VERMEULEN, F. J. H.; BAKER, J.; VELDKAMP, A.; KROONENBERG, S. B.; KLAVER, G. Th. A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 59, p. 163-174, 1997.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico. 2010. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br>>. Acesso em 20 julho de 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estimativas da população residente com data de referência 1º de julho de 2017. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais. Rio de Janeiro IBGE, 2017. <Disponível em <http://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/nova-friburgo/panorama>>, acesso em 07 de maio de 2018.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapa de cobertura e uso da terra do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: IBGE, 2016. Escala de 1:250.000. Disponível em: <<https://mundogeo.com/2016/07/28/ibge-mapeia-a-cobertura-e-o-uso-da-terra-no-estado-do-rio-de-janeiro>>. Acesso em: dez. 2017.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Dados da Rede do INMET. Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP). 2018. <Disponível em <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>>, acesso em 07 de maio de 2018.

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, M. **An introduction to applied geoestatistics**. New York: Oxford University Press, 1989. 560 p.

IWEBGUE, C. M. A.; EMUH, F. N.; ISIRIMAH, N. O.; EGUN, A. C. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in composts and compost-amended soils. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 2, 2007.

JAFARI, A.; KHADEMI, H.; FINKE, P. A.; VAN DE WAUW, J.; AYOUBI, S. Spatial prediction of soil great groups by boosted regression trees using a limited point dataset in an arid region, southeastern Iran. **Geoderma**, v. 232, p. 148-163, 2014.

JENNY, H. **Factors of soil formation: a system of quantitative pedology**. Courier Corporation, 1994. 281 p.

JESUS, H. C.; ACOSTA, E.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, p. 378-386, 2004.

JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, p. 64-111, 1997.

JING-SHENG, C.; SONG, H.; BAO-SHAN, D.; MAO, P. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from granite, basalt and limestone of Eastern China. **Ecology and Environmental Sciences**, v. 8, p. 161-167, 1999.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press; 2010.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., Trace elements in soils and plants, 3. ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 431 p.

KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D. C. Trace metals. In: RECHCIGL, J. E. **Soil Amendments and Environmental Quality**. Lewis Publishers, Boca Raton, p. 139-168, 1995.

KAPOS, V., RHIND, J., EDWARDS, M., PRICE, M.F. e RAVILIOUS, C. Defining mountain regions (2000). In: UNEP-WCMC. **Mountain Watch: environmental change & sustainable development in mountains**, 2002.

KLAMT, E.; VAN REEUWIJK, L. P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of ferralsols and related soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 573-587, 2000.

KRIGE, D. G. **A statistical approach to some mine valuation and allied problems on the Witwatersrand: By DG Krige**. 1951. Tese de Doutorado. University of the Witwatersrand.

LACKOVIC, K.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Modeling the adsorption of Cd (II) onto Muloorina illite and related clay minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 257, p. 31-40, 2003.

LAIDLAW, M. A. S.; FILIPPELLI, G. M.; BROWN, S.; PAZ-FERREIRO, J.; REICHMAN, S. M.; NETHERWAY, P.; TRUSKEWYCZ, A.; BALL, A. S.; MIELKE, H. W. Case studies

and evidence-based approaches to addressing urban soil lead contamination. **Applied geochemistry**, v. 83, p. 14-30, 2017.

LAKE, D. L.; KIRK, P. W. W.; LESTER, J. N. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review 1. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, p. 175-183, 1984.

LEITE, C. A. S.; PERROTTA, M. M.; SILVA, L. C.; SILVA, M. A.; HEINECK, C. A.; SALVADOR, E. D.; VIEIRA, V. S.; LOPES, R. C.; SILVA, M. G. M.; DRUMOND, J. B. V.; MALOUF, R. F.; LACERDA FILHO, J. V.; VALENTE, C. R.; GOMES, S. D; SACHS, L. L. B.; OLIVEIRA, I. W. B.; RAMGRAB, G. E.; NETTO, C.; JUNQUEIRA, P. A.; PAES, V. J. C. Folha SF.23-Rio de Janeiro. **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo**. Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, 2004.

LIAW, A.; WIENER, M. Classification and regression by randomForest. **R news**, v. 2, n. 3, p. 18-22, 2002.

LIMA, E. S. A.; MATOS, T. S.; PINHEIRO, H. S. K.; GUIMARÃES, L. D. D.; PÉREZ, D. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Soil heavy metal content on the hillslope region of Rio de Janeiro, Brazil: reference values. **Environmental monitoring and assessment**, v. 190, p. 364, 2018.

LIMA, J. S. S.; SILVA, S. A.; SILVA, J. M. Variabilidade espacial de atributos químicos de um Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado em plantio direto. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, p. 16-23, 2013.

LIMA, J. S. S.; SOUZA, G. S.; SILVA, S. A. Amostragem e variabilidade espacial de atributos químicos do solo em área de vegetação natural em regeneração. **Revista Árvore**, v. 34, p. 127-136, 2010.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química nova na escola**, v. 33, p. 199-205, 2011.

LINDSAY, L. W. Chemical Equilibria in Soils. New York: John Wiley & Sons, 449 p. 1979.

LÓPEZ NETTO, A.; ASSIS, R. L. de. Políticas públicas para a sustentabilidade em ambientes de montanha no Brasil. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v. 1, n. 2, p. 1-14, 2015.

LOPEZ-MOSQUERA, M. E.; MOIRON, C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertiliser for grasslands in northwest Spain: heavy metal levels in the soil and plants. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 30, p. 95-109, 2000.

LUO, X.S.; YU, S.; ZHU, Y.G.; LI, X.D. Trace metal contamination in urban soils of China. **Science of the Total Environment**, v. 421, p. 17-30. 2012.

LV, J.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; DAI, J. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils. **Journal of hazardous materials**. v. 261, p. 387-397, 2013.

MA, W.; TAN, K. DU, P. Predicting soil heavy metal based on Random Forest model. In: **IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)**. IEEE, 2016. p. 4331-4334.

MADRID, L. “Heavy metals”: Reminding a long-standing and sometimes forgotten controversy. **Geoderma**, v. 1, n. 155, p. 128-129, 2010.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutriente e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994; p.153.

MANZIONE, R. L.; RODRIGUES, J. B. T.; ZIMBACK, C. R. L. Análise espacial multivariada na avaliação de parâmetros químicos do solo. In: BALASTREIRE, L. A. **Avanços na Agricultura de Precisão no Brasil no período de 1999-2001**. Piracicaba, 2002. 347 p.

MARCHIORI JÚNIOR, M.; MELO, W.J. Alterações na matéria orgânica e na biomassa microbiana em solo de mata natural submetido a diferentes manejos. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 1177-1182, 2000.

MARQUES JÚNIOR, J.; LEPSCH, I. F. Depósitos superficiais neocenozóicos, superfícies geomórficas e solos em Monte Alto, SP. **Geociências**, v. 19, p. 265-281, 2000.

MARTINELLI, G. Mountain Biodiversity in Brazil. **Revista Brasileira de Botânica**. V.30, n.4, p.587-597,out.-dez. 2007.

MARTINS, A. G.; COSTA, A. N. A influência de propriedades e características químicas dos solos na disponibilidade de metais pesados. In: COSTA, A. F. S. COSTA, A. N. (Ed.). **Valores orientadores de qualidade de solos no Espírito Santo**. Vitória, ES: Incaper, p.55-70, 2015.

MARTINS, C. A.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; DE OLIVEIRA CANDIDO, A. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista brasileira de agrociência**, v. 17, p. 383-391, 2011.

MATHERON, G. Principles of geostatistics. **Economic Geology**, v.58, p.1246-1266, 1963.

MATHERON, G. **The theory of regionalized variables and its applications**. Paris, Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau, 1971. 211p.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental pollution**, v. 111, p. 429-435, 2001.

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.** 136f. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica/RJ. 2016.

MATTOS, A. G.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LIMA, E. S. A.; GUEDES, J. N.; SOUSA, F. F. Sorção de Cd e Pb nos solos da região do Médio Rio Paraíba - RJ, Brasil. **Revista Ciência Agronômica** (UFC. Online), v. 47, p. 1-12, 2016.

MAZUR, N. Biossignificância de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduo sólido urbano. Viçosa (MG): Universidade Federal de Viçosa, 1997. 135p. Tese de doutorado.

MC BRATNEY, A. B. & WEBSTER, R. Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. **Journal of Soil Science**, v.37, p.617-639, 1986.

McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in soil Science**, v. 10, p. 1-56, 1989.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. Oxford University Press. New York, 1994. 406 p.

McKAY, M. D.; BECKMAN, R. J.; CONOVER, W. J. A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. **Technometrics**, v. 42, n. 1, p. 55-61, 2000.

McKENZIE, R.M. **Manganese oxides and hydroxides**. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds.). *Minerals in soil environment*. Madison: SSSA, 1989. p.439-465.

McLAREN, R. G.; BACKES, C. A.; TATE, A. W.; SWIFT, R. S. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: Effect of sorption period. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, p. 332-337, 1998.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; FONTES, M. P. F. Distribuição de potássio, magnésio e outros metais em minerais de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 26, 2002.

MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Segunda Edição. Porto Alegre: Gênesis, 290 p. 2004.

MEYBECK, M.; GREEN, P.; VÖRÖSMARTY, C. A new typology for mountains and other relief classes: an application to global continental water resources and population distribution. **Mountain Research and Development**, v. 21, n. 1, p. 34-45, 2001.

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information. **Computers & geosciences**, v. 32, n. 9, p. 1378-1388, 2006.

MITCHELL, R. L. Trace elements in soils. In: BEAR, F. E. (Ed.). **Chemistry of the soil**. New York: Reinhold, 1964. p. 320-368.

MONTEZANO, Z. F.; CORAZZA, E. J.; MURAOKA, T. Variabilidade espacial da fertilidade do solo em área cultivada e manejada homogeneamente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 839-847, 2006.

MOSLEH, Z.; SALEHI, M. H.; JAFARI, A.; BORUJENI, I. E.; MEHNATKESH, A. Identifying sources of soil classes variations with digital soil mapping approaches in the Shahrekord plain, Iran. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 21, p. 748, 2017.

MOTOMIYA, A. V. A.; CORÁ, J. E.; PEREIRA, G. T. Uso da krigagem indicatriz na avaliação de indicadores de fertilidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 485-496, 2006.

MOTOMIYA, A. V. A.; MOLIN, J. P.; MOTOMIYA, W. R.; VIEIRA, S. R. Spatial variability of soil properties and cotton yield in the Brazilian Cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 996-1003, 2011.

NAÇÕES UNIDAS. **Agenda 21. Rio de Janeiro**, 1992. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21/agenda-21-global>>. Acesso em 20 de julho 2016.

NAÇÕES UNIDAS. **Desarrollo sostenible de las regiones montañosas**. Asamblea General. A/RES/66/294. 11 ago. 2011. Disponível em: <www.yachaywasi-ngo.org/SG_MTN11s.pdf>. Acesso em: 20 de julho. 2016.

NAKAMA, T. Comparisons of single-and multiple-hidden-layer neural networks. In: **International Symposium on Neural Networks**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. p. 270-279.

NALOVIC, L. Étude spectrographique des éléments traces et leur distribution dans quelques types de sols de Madagascar. **Cah. ORSTOM, Section Pédologie**, v. 2, n. 7, p. 133-181, 1969.

NILSSON, J. Soil vulnerability mapping in Sweden. In: **Maping of soil and terrain vulnerability to specified chemical compounds in Europe at scale of 1:5m**. Wageningen, Holanda, 1991. p.117-125.

NING, C. C.; GAO, P. D.; WANG, B. Q.; LIN, W. P.; JIANG, N. H.; CAI, K. Z.. Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content. **Journal of Integrative Agriculture**, v.16, n.8, p.1819-1831. 2017.

NIST - National Institute of Standards and Technology. Certification of three NIST renewal soil standard reference materials for element content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. **NIST Special Publication**, v. 260, n. 172, p. 1-39, 2010.

NIU, S.; GAO, L.; WANG, X. Characterization of contamination levels of heavy metals in agricultural soils using geochemical baseline concentrations. **Journal of soils and sediments**, v. 19, n. 4, p. 1697-1707, 2019.

NOLAN, B. T.; FIENEN, M. N.; LORENZ, D. L. A statistical learning framework for groundwater nitrate models of the Central Valley, California, USA. **Journal of Hydrology**, v. 531, p. 902-911, 2015.

OLDEN, J. D.; JACKSON, D. A. Illuminating the “black box”: a randomization approach for understanding variable contributions in artificial neural networks. **Ecological modelling**, v. 154, n. 1-2, p. 135-150, 2002.

OLDEN, J. D.; LAWLER, J. J.; POFF, N. LeRoy. Machine learning methods without tears: a primer for ecologists. **The Quarterly review of biology**, v. 83, p. 171-193, 2008.

OLIVEIRA T. S., COSTA L. M. Metais pesados em solos de uma topolitosequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p.785-796, 2004.

OLIVEIRA, J. J.; CHAVES, L. H. G.; QUEIROZ, J. E.; LUNA, J. G. Variabilidade espacial de propriedades químicas em um solo salino-sódico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 783-789, 1999.

OLIVEIRA, R. C. B; MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 88-102, 2011.

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

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M.; CRUZ, C. D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. **Revista Ceres**, Viçosa - Minas Gerais, v. 45, p. 359-371, 1998.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M.; CRUZ, C. D.; HORN, H. A. Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitosequência do Triângulo Mineiro, estado de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, p.1451-1456, 1999.

PARIS, J. O.; GONTIJO, I.; PARTELLI, F. L.; FACCO, A. G. Variability and spatial correlation of soil micronutrients and organic matter with macadamia nut production. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 31-36, 2020.

PAZ, A.; TABOADA, M. T.; GOMEZ, M. J. Spatial variability in topsoil micronutrient contents in a one-hectare cropland plot. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, p. 479-503, 1996.

PELOZATO, M.; HUGEN, C.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. DE; SILVEIRA, C. B. DA; MIQUELLUTI, D. J.; SOUZA, M. C. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v.10, p.54-61, 2011.

PEREIRA, W. L. M.; VELOSO, C. A. C.; GAMA, J. R. N. F. Propriedades químicas de um latossolo amarelo cultivado com pastagens na Amazônia Oriental. **Scientia Agricola**, v.57, p.531-537, 2000.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 23, p. S612-S621, 2007.

PÉREZ, D. V.; RIGO, M. M.; MARQUES, M. C. Fase Líquida: a Solução do Solo. In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. (Ed.). **Recurso solo: propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Editora Cubo, 832 p. 2015.

PHILLIPS, I. R. Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. **Journal of Soil Contamination**, v. 8, p. 343-364, 1999.

PINHEIRO, H. S. K. **Mapeamento Digital de Solos por Redes Neurais Artificiais da Bacia Hidrográfica do Rio Guapi-Macacu, RJ**. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) - Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. p.151. 2012.

PIRES, A. M. M; ANDRADE, C. A.; COSCIONE, A. R. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: Cláudio, S.; Wagner, R. (Ed.). **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. 1^a edição. Botucatu: FEPAF, p. 205-232, 2006.

PLASSARD, F.; WINIARSKI, T.; PETIT-RAMEL, M. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 42, p. 99-111, 2000.

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

QGIS DEVELOPMENT TEAM (2018). **Quantum GIS Geographic Information System**. Open Source Geospatial Foundation Project. <http://qgis.osgeo.org>

QIU, Y.; FU, B.; WANG, J.; CHEN, L.; MENG, Q.; ZHANG, Y. Spatial prediction of soil moisture content using multiple-linear regressions in a gully catchment of the Loess Plateau, China. **Journal of arid environments**, v. 74, n. 2, p. 208-220, 2010.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2017.

RAD, M. R. P.; TOOMANIAN, N.; KHORMALI, F.; BRUNGARD, C. W.; KOMAKI, C. B.; BOGAERT, P. Updating soil survey maps using random forest and conditioned Latin hypercube sampling in the loess derived soils of northern Iran. **Geoderma**, v. 232, p. 97-106, 2014.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.L; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 7, p. 1289-1303, 2000.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1998. 398 p.

RESENDE, M.; ALLAN, J.; COEY, J. M. D. The magnetic soils of Brazil. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 78, p. 322-326, 1986.

RIBEIRO, J. C. Metais Pesados no Solo e em Hortaliças de Folhas Cultivadas no Município de Nova Friburgo-RJ. 125f. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica/RJ. 2019.

RICHARD, B.; MAJA, L. B.; INGEMAR, R.; OVE, E.; HARALD, G. Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: a reference for critical load models. **Environmental science & technology**, v. 33, p. 3362-3367, 1999.

RIDGEWAY, G. **Generalized Boosted Models: A guide to the gbm package**. 2007. <<http://cran.r-project.org/web/packages/gbm/vignettes/brt.pdf>>. Acesso em: 17 mai. 2018.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the total Environment**, v.366, p.64-875, 2006.

RIJKENBERG, M. J. A.; DEPREE, C. V. Heavy metal stabilization in contaminated road-derived sediments. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 5, p. 1212-1220, 2010.

RIO RURAL. **Programa Rio Rural - desenvolvimento rural sustentável em microbacias hidrográficas**. Disponível em: <http://www.microbacias.rj.gov.br/programa_rio_rural.jsp> 2014. Acesso em 20 julho de 2016.

ROCHA, J. V.; LAMPARELLI, R. A. C. Geoprocessamento. In: SILVA, F. M. **Mecanização e agricultura de precisão**. Poços de Caldas: UFV, p. 1-30, 1998.

ROSA, R. Geotecnologias na geografia aplicada. **Revista do Departamento de Geografia**, v. 16, p. 81-90, 2005.

ROSS, S. J.; FRANZMEIER, D. P.; ROTH, C. B. Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.40, n.1, p.137-143, 1976.

ROSS, S.M. **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester: John Wiley & Sons, 469 p. 1994.

ROSSI, M. E.; DEUTSCH, C. V. Uncertainty and Risk. In: **Mineral Resource Estimation**. Springer, Dordrecht, 2014. p. 209-221.

ROUDIER, Pierre; BEAUDETTE, D. E.; HEWITT, A. E. **A conditioned Latin hypercube sampling algorithm incorporating operational constraints. Digital Soil Assessments and Beyond**; CRC Press: Sydney, NSW, Australia, p. 227-231, 2012.

SAHUQUILLO, A.; LÓPES-SÁNCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M.; URE, A. M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 382, n. 3, p. 317-327, 1999.

SALVIANO, A.A.C.; VIEIRA, S.R.; SPAROVEK, G. Variabilidade espacial de atributos de solo e de *Crotalaria juncea* L. em área severamente erodida. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 115-122, 1998.

SAMPAIO, F. M.; FERREIRA, M. M.; OLIVEIRA, M. S.; ALMEIDA, A. C.; JOSÉ, M. R. Variabilidade espacial da umidade de um Latossolo Vermelho-Amarelo sob plantio direto. **Engenharia Agrícola**, v.30, p. 854-861, 2010.

SANTI, L. A.; FIORIN, J. E.; COCCO, K. L. T.; CHERUBIN, M. R.; EITELWEIN, M. T.; AMADO, T. J. C.; HAUSCHILD, F. E. G. Distribuição horizontal e vertical de fósforo e potássio em área manejada com ferramentas de agricultura de precisão. **Revista Plantio Direto**, v. 1, p. 18-25, 2012.

SCHLOTZHAVER, S. D.; LITTELL, R. C. **SAS System for elementary statistical analysis**. 2. ed. Cary, NC: SAS Institute Inc., 1999. 456 p.

SHAMUYARIRA, K. K.; GUMBO, J. R. Assessment of heavy metals in municipal sewage sludge: a case study of Limpopo Province, South Africa. **International journal of environmental research and public health**, v. 11, n. 3, p. 2569-2579, 2014.

SHAO, S.; HU, B.; FU, Z.; WANG, J.; LOU, G.; ZHOU, Y.; JIN, B.; LI, Y.; SHI, Z. Source identification and apportionment of trace elements in soils in the Yangtze River Delta, China. **International journal of environmental research and public health**, v. 15, n. 6, p. 1240, 2018.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analyze of variance test for normality: complete samples. **Biometrika**, v. 52, p. 591-611, 1965.

SHENG, J.; WANG, X.; GONG, P.; TIAN, L. & YAO, T. Heavy metals of the Tibetan top soils: Level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 3362-3370, 2012.

SHEPPARD, S. C.; SHEPPARD, M. I. Lead in boreal soils. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 58, p.79-91, 1981.

SILVA, A. P.; LIBARDI, P. L.; VIEIRA, S. R. Variabilidade espacial da resistência a penetração de um Latossolo Vermelho-Escuro ao longo de uma transeção. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13. p. 1-5, 1989.

SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: Novais, R. F.; Alvarez V., V. H.; Barros, N. F.; Fontes, R. L. F.; Cantarutti, R. B.; Neves, J. C. L. (ed.) **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBCS, 2007. n.1, p.275-374.

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. 1CD Rom, 2000.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 63-90, 2006.

SILVA, M. A.; CAMOZZATO, E.; PAES, V. J. C.; JUNQUEIRA, P. A.; RAMGRAB, G. E. Folha SF.24-Vitoria. **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo**. Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil. CPRM, Brasília, 2004.

SILVA, P.C.M.; CHAVES, L.H.G. Avaliação e variabilidade espacial de fósforo, potássio e matéria orgânica em alissolos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, p. 431-436, 2001.

SILVA, V. R.; REICHERT, J. M.; STORCK, L.; FEIJÓ, S. Variabilidade espacial das características químicas do solo e produtividade de milho em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico arênico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 1013-1020, 2003.

SINGH, J.; KALAMDHAD, A. S. Assessment of bioavailability and leachability of heavy metals during rotary drum composting of green waste (Water hyacinth). **Ecological engineering**, v. 52, p. 59-69, 2013.

SOARES, M. R., 2004, **Coeficiente de distribuição (KD) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil. 202p.

SOUSA, F. F. **Fatores de Transferência de Metais Pesados do Solo Para Plantas de Tomateiro Cultivadas na Região de Nova Friburgo-RJ**. 99f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica/RJ. 2017.

SOUZA, C. K.; MARQUES JÚNIOR, J.; MARTINS FILHO, M. V.; PEREIRA, G. T. Influência do relevo na variação anisotrópica dos atributos químicos e granulométricos de uma latossolo em Jaboticabal-SP. **Engenharia Agrícola**, v.23, p.486-495, 2003.

SOUZA, G. S.; LIMA, J. S. S.; SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. B. Variabilidade espacial de atributos químicos em um Argissolo sob pastagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 4, p. 589-596, 2008.

SOUZA, M.Z.; SILVA, M.L.S.; GUIMARÃES, G. L.; AMPOS, D. T. S.; CARVALHO, M. P. & PEREIRA, G. T. Variabilidade espacial de atributos físicos em um Latossolo Vermelho distrófico sob semeadura direta em Selvíria (MS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.699-707, 2001.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T. Geoestatística e atributos do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. **Ciência. Rural**, v. 40, p. 48-56, 2009.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T. Variabilidade espacial de atributos físicos do solo em diferentes formas de relevo sob cultivo de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 937-944, 2004.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T., MONTANARI, R.; CAMPOS, M. C. C. Amostragem de solo para determinação de atributos químicos e físicos em área com variação nas formas do relevo. **Científica**, v. 34, p. 249-256, 2006.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; BARBIERI, D. M. Variabilidade espacial da textura de um Latossolo Vermelho Amarelo eutroférico sob cultivo de cana-de-açúcar. **Engenharia Agrícola**, v. 24, p. 309-319, 2004a.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; MOREIRA, L. F. Variabilidade espacial do pH, Ca, Mg e V% do solo em diferentes formas do relevo sob cultivo de cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, v. 34, p. 1763-1771, 2004b.

SPOSITO, G. The **Chemistry of Soils**. Second Edition. New York: Oxford University Press, 309 p. 2008.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. Second edition. New York: John Wiley, 496 p. 1994.

STONE, R. J. Improved statistical procedure for the evaluation of solar radiation estimation models. **Solar Energy**, v. 51, p. 289-291, 1993.

STRAWN, D.; SPARKS, D. L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, p. 144-156, 2000.

SU, C. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. **Environmental Skeptics and Critics**, v. 3, n. 2, p. 24, 2014.

SUTHERLAND, C.; MARCANO, A.; CHITTOO, B.. Artificial neural network-genetic algorithm prediction of heavy metal removal using a novel plant-based biosorbent banana floret: Kinetic, equilibrium, thermodynamics and desorption studiesDesalin. **Water Treating**, p. 385-411, 2018.

SWIFT, R. S.; MCLAREN, R. G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: BOLT, G. H.; DE BOODT, M. F.; HAYES, M. H. B.; McBRIDE, M. B. (Ed.). **Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface**. Springer, Dordrecht, p. 257-292, 1991.

TACK, F. M. G. Trace elements: general soil chemistry, principles and processes. In: HOODA, Peter (Ed.). **Trace elements in soils**. John Wiley & Sons, p. 9-37, 2010.

TACK, F. M. G.; RANST, E.; LIEVENS, C.; VANDENBERGHE, R. E. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. **Geoderma**, Amsterdam, v.137, p.83-89, 2006.

TAN, K.; MA, W.; WU, F.; DU, Q. Random forest-based estimation of heavy metal concentration in agricultural soils with hyperspectral sensor data. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 7, p. 446, 2019.

TAN, K.; WANG, H.; CHEN, L.; DU, Q.; DU, P.; PAN, C. Estimation of the spatial distribution of heavy metal in agricultural soils using airborne hyperspectral imaging and random forest. **Journal of hazardous materials**, v. 382, p. 120987, 2020.

TANG, W.; SHAN, B.; ZHANG, H.; MAO, Z. Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 945-951, 2010.

TAVARES, S. R. L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos.** 1^a edição. Rio de Janeiro, RJ, 2013. 147p.

TILLER, K. G. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: **Advances in soil science**. Springer, New York, NY, 1989. p. 113-142.

TRAN, Y. T.; BARRY, D. A.; BAJRACARYA, K. Cadmium desorption in sand. **Environment International**, v. 28, p.493-502, 2002.

TUPINAMBÁ, M. A. **Evolução tectônica e magmática da Faixa Ribeira na região serrana do Estado do Rio de Janeiro.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotecnologia, Universidade de São Paulo, 221 p. 1999.

TUPINAMBÁ, M.; GONTIJO, A.; SILVA, T. M.; DIAS, D. A.; MENEZES, P. T. L.; MANE, M. A.; PALERMO, N.; MELLO, R. P.; SILVA, L. G. E.; MOTTA, M.; ALMEIDA, C. G.; HEILBRON, M.; FERRASSOLI, M. A.; DUARTE, B. P.; ALMEIDA, J. C. H.; GERALDES, M. C.; VALLADARES, C. S.; CONCEIÇÃO, F. R.; SALOMÃO, M. S.; BENAC, P. M.; MELLO, R. S.; PACHECO, B. T.; SILVA, H. M. O. C.; GUIMARÃES, P. V.; SILVA, F. L. **Geologia e recursos minerais da folha Nova Friburgo SF.** 23-ZB-II. 2012.

TUPINAMBÁ, M.; TEXEIRA, W.; HEILBRON, M. Evolução Tectônica e Magmática da Faixa Ribeira entre o Neoproterozoico e o Paleozoico Inferior na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, Rio de Janeiro, v. 352, p. 140-151, 2013.

UCHÔA, C. N.; POZZA, E. A.; POZZA, A. A. A.; DA SILVA MORAES, W. Modelagem geoestatística da sigatoka-negra e sua relação com a fertilidade do solo. **Bioscience Journal**, v. 27, p. 357-362, 2011.

USEPA - United State Environmental Protection Agency: Method 3050B. **Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils.** 1996 Disponível em: <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>. Acessado em: 01 Jun, 2017.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3051A. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.** 2007. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>, acesso em 1 junho de 2018.

VALERIANO, C. M.; JUNIOR, R. P.; ALMEIDA, J.; SILVA, L. G. E.; DUARTE, B.; VALLADARES, C.; NOGUEIRA, J. R.; RAGATKY, C. D.; GERALDES, M.; VALENTE, S.; MANSUR, K. L.; GONTIJO, A.; CORVAL, A.; DUTRA, T.; VALENÇA, J.; ESTEVES, A.; PALERMO, N.; PEREIRA, R. M.; GUIMARÃES, P. V.; SILVA, F. L.; AMARAL, C. P.; TUPINAMBÁ, M.; HEILBRON, M. **Geologia e Recursos Minerais da Folha Baía de**

Guanabara SF.23-Z-B-IV, Estado do Rio de Janeiro, Escala 1:100.000. Programa Geologia do Brasil. CPRM/UERJ. Belo Horizonte, 2012.

VIANELLO, R.L.; ALVES, A. R. **Meteorologia básica e aplicações**. Viçosa: UFV, 449 p. 2004.

VIEIRA, C. A. O. **Accuracy of remotely sensing classification of agricultural crops: a comparative study**. Thesis (Ph.D.). University of Nottingham. Nottingham, UK. p.327. 2000.

VIEIRA, S. R. Variabilidade espacial de argila, silte e atributos químicos em uma parcela experimental de um Latossolo Roxo de Campinas, SP. **Bragantia**, v.56, p.181-190, 1997.

VIEIRA, S. R.; HATFIELD J.; NIELSEN, D.; BIGGAR, J. Geoestatiscal theory and application to variability of some agronomical properties. **Hilgardia, Oakland**, v.51, p.1-75, 1983.

VIEIRA, S. R.; MILLETE, J.; TOPP, G. C; REYNOLDS, W.D. Handbook for geostatistical analysis of variability in soil and climate data. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.2, p.1-45, 2002.

VIEIRA, S. R.; NIELSEN, D.R. & BIGGAR, J.W. Spatial variability of field-measured infiltration rate. **Soil Science Society of America Journal**, v.45, p.1040-1048, 1981.

VIEIRA, S. R.; NOVAIS, R. D. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1, p.1-54, 2000.

VIEIRA, S. R.; HATFIELD, J. L.; NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. **Hilgardia**, v. 51, n. 3, p. 1-75, 1983.

WACKERNAGEL, H. **Multivariate geostatistics: an introduction with applications**. Springer Science & Business Media, 2013. 386 p.

WANG, B.; WATERS, C.; ORGILL, S.; COWIE, A.; CLARK, A.; LI LIU, D.; SIMPSON, M.; MCGOWEN, I. SIDES, T. Estimating soil organic carbon stocks using different modelling techniques in the semi-arid rangelands of eastern Australia. **Ecological indicators**, v. 88, p. 425-438, 2018.

WANG, G.; FANG, S.; SHINKAREVA, S.; GERTNER, G.; ANDERSON, A. Spatial uncertainty prediction of the topographical factor for the Revised Universal Soil Loss Equation (RUSLE). **Transactions of the ASAE**, v.45, p.109-118, 2002.

WANG, S.; CAI, L.; WEN, H.; LUO, J.; WANG, Q.; LIU, X. Spatial distribution and source apportionment of heavy metals in soil from a typical county-level city of Guangdong Province, China. **Science of The Total Environment**, v. 655, p. 92-101, 2019.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D.R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D., ed. **Application of soil physics**. New York, Academic Press, 1980.

WEI, L. Y. Z.; ZHONG, Y.; YANG, L.; HU, X.; ZHANG, Y. An Improved Gradient Boosting Regression Tree Estimation Model for Soil Heavy Metal (Arsenic) Pollution Monitoring Using Hyperspectral Remote Sensing. **Applied Sciences**, v. 9, n. 9, p. 1943, 2019.

WERE, K.; BUI, D. T.; DICK, Ø. B.; SINGH, B. R. A comparative assessment of support vector regression, artificial neural networks, and random forests for predicting and mapping soil organic carbon stocks across an Afromontane landscape. **Ecological Indicators**, v. 52, p. 394-403, 2015.

WYMAN VON DACH, S. ROMEO, R.; VITA, A.; WURZINGER, M.; KOHLER, T. **Mountain Farming Is Family Farming: A contribution from mountain areas to the International Year of Family Farming 2014**. Rome, Italy: FAO, CDE, BOKU, p. 100, 2013.

XIAN, X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soil and their uptake by cabbage plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.113, p.257-264, 1989.

YAMAMOTO, J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística: conceitos e aplicações**. Oficina de Textos, 2013. 216 p.

YAMAMOTO, J. K. **Comparação de métodos computacionais para avaliação de reservas: um estudo de caso na jazida de cobre de Chapada, GO**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1991. 175 p. (Tese de Doutorado).

YANG, R. M.; ZHANG, G. L.; LIU, F.; LU, Y. Y.; YANG, F.; YANG, F.; YANG, F.; YANG, M.; ZHAO, Y. G.; LI, D. C. Comparison of boosted regression tree and random forest models for mapping topsoil organic carbon concentration in an alpine ecosystem. **Ecological indicators**, v. 60, p. 870-878, 2016.

YIN, Y.; IMPELLITTERI, C. A.; YOU, S. J.; ALLEN, H. E. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **Science of the Total Environment, Amsterdam**, v. 287, p. 107-119, 2002.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O. WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier Science Publishers, 342 p. 1992.

YOUSSEF, A. M.; POURGHASEMI, H. R.; POURTAGHI, Z. S.; AL-KATHEERI, M. M. Landslide susceptibility mapping using random forest, boosted regression tree, classification and regression tree, and general linear models and comparison of their performance at Wadi Tayyah Basin, Asir Region, Saudi Arabia. **Landslides**, v. 13, n. 5, p. 839-856, 2016.

ZANÃO JÚNIOR, L. A.; LANA, R. M. Q.; CARVALHO-ZANÃO, M. P.; GUIMARÃES, E. C. Variabilidade espacial de atributos químicos em diferentes profundidades em um latossolo em sistema de plantio direto. **Revista Ceres**, v. 57, p. 429-438, 2010.

ZELL, A.; MACHE, N.; HUEBNER, R.; MAMIER, G.; VOGT, M.; SCHMALZL, M.; HERRMANN, K. U. SNNS (stuttgart neural network simulator). In: **Neural Network Simulation Environments**. Springer, Boston, MA, p. 165-186. 1994.

ZHANG, G.; PATUWO, B. E.; HU, M. Y. Forecasting with artificial neural networks: The state of the art. **International Journal of forecasting**, v. 14, p. 35-62, 1998.

ZHANG, W.; YUAN, S.; HU, N.; LOU, Y.; WANG, S. Predicting soil fauna effect on plant litter decomposition by using boosted regression trees. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 82, p. 81-86, 2015.

ZHU, X.; WANG, X.; OK, Y. S. The application of machine learning methods for prediction of metal sorption onto biochars. **Journal of hazardous materials**, v. 378, p. 120727, 2019.

ZONTA, J. H.; BRANDÃO, Z. N.; MEDEIROS, J. D. C.; SANA, R. S.; SOFIATTI, V. Variabilidade espacial da fertilidade do solo em área cultivada com algodoeiro no Cerrado do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, p. 595-602, 2014.