

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

CIÊNCIA DO SOLO

TESE

**Metais Pesados em Solos Representativos das
Principais Regiões Agrícolas de Cuba: Valores de
Referência, Geoquímica e Fatores de Variabilidade**

Yusimí Pérez López

2015



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

**METAIS PESADOS EM SOLOS REPRESENTATIVOS DAS
PRINCIPAIS REGIÕES AGRÍCOLAS DE CUBA: VALORES DE
REFERÊNCIA, GEOQUÍMICA E FATORES DE VARIABILIDADE**

YUSIMÍ PÉREZ LÓPEZ

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutora**, no
Curso de Pós-Graduação em
Agronomia, Área de Concentração em
Ciência do Solo.

Seropédica - RJ
Agosto de 2015.

631.41097291

P438m

T

Pérez López, Yusimí, 1979-

Metais pesados em solos representativos das principais regiões agrícolas de Cuba: valores de referência, geoquímica e fatores de variabilidade / Yusimí Pérez López. – 2015.

xv 119 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.
Tese (doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2015.

Bibliografia: f. 92-107.

1. Solos – Cuba - Análise - Teses. 2. Solos – Poluição - Cuba - Teses. 3. Metais pesados - Teses. 4. Geoquímica – Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.

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

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

YUSIMÍ PÉREZ LÓPEZ

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Ciência do Solo.

TESE APROVADA EM 27/08/2015.

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

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ

Fabiana Soares dos Santos. Dra. UFF

Ana Carolina Callegario Pereira. Dra. UniFOA

José Manuel Febles. Ph.D. UNAH - Cuba

Ao meu filho amado, Johamed.
A minha mãe, amiga e companheira
exemplo de força e admiração.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar força, saúde e sabedoria para tornar esse sonho realidade.

À minha mãe pela compreensão, atenção e amor em todos esses anos de ausência, por cuidar do meu bem mais precioso que é meu filho.

A Osvaldo Luis Enriquez Bravo e sua família por cuidar de meu filho;

Ao Professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação, confiança, paciência e pelo exemplo de profissionalismo e dedicação a ser seguido;

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo e apoio financeiro;

Ao CPGA-CS, pelo apoio às pesquisas e ao ótimo nível do curso oferecido.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo ensino de qualidade durante toda esta etapa.

À Universidade Agrária da Havana, pelo apoio; a todos os amigos e companheiros do Departamento Produção Agrícola, da Faculdade de Agronomia.

Ao Professor José Manuel Febles, pelo apoio irrestrito e pelas sugestões que contribuíram para este trabalho.

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

Ao Doutor Ramiro Valdés Carmentate pela oportunidade de estar no Grupo FITOPLANT.

Aos amigos de longa data Sael, Nadia e família.

A Carlos E. L. N por seu carinho, paciência e espera todos esses anos de ausência.

Aos Doutores Marcio, Jair, Hugo, Erica pela amizade, convívio, ajuda no desenvolvimento deste trabalho e troca de experiências e sugestões, sem vocês não teria acontecido.

Ao casal Leilane e Michel e sua família linda, por me deixar sentir em casa.

À, Izabella, Amanda, Talita e Bruna pela amizade e carinho.

À Luciene e Claudinha pela companhia em alguns momentos.

A Edu pela amizade.

Aos funcionários da Secretaria da Pós-graduação, Marquinhos, Michele e Vagner por todo o apoio dado ao longo desses quatro anos.

À todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigada!

A persistência é o caminho do êxito.
Charles Chaplin

BIOGRAFIA

Yusimí Pérez López nasceu na cidade de Guines, Mayabeque, Cuba em 31 de maio de 1979. Iniciou o curso de graduação em Engenharia Agrônômica na Universidade Agraria da Havana (UNAH), situada na província Mayabeque - Cuba em 1998, diplomando-se em julho de 2003. Passou a trabalhar como professora da disciplina Prática Agrícola I na Faculdade de Agronomia da mesma instituição, atualmente é professora na categoria Assistente. Fez mestrado em Agroecologia e Agricultura Sustentável no período de 2006 a 2008 sob orientação da Dr^aC. Luisa Díaz Viruliche. No ano 2010 se incorporou ao grupo de pesquisa FITOPLANT participando dos projetos CITMA (PTCP), Cuba e do projeto CAPES/MES 080/09, onde trabalhou sob a orientação dos professores Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho e Ramiro Valdés Carmenate. A partir dos resultados alcançados, iniciou em setembro de 2011 sob orientação do professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, seus estudos para obter o grau de Doutora, pelo curso de Pós-Graduação em Agronomia- Ciência do Solo, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Brasil.

RESUMO GERAL

PÉREZ, Yusimí López. **Metais pesados em solos representativos das principais regiões agrícolas de Cuba: valores de referência, geoquímica e fatores de variabilidade**. 2015. 119 f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

No monitoramento de áreas potencialmente contaminadas, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais de metais pesados e dos fatores de variabilidade em solos. A proposição de valores de referência para metais pesados é fundamental para estabelecer critérios de uso e manejo sustentável, prevenindo riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Neste contexto, os objetivos desta pesquisa foram: determinar os valores de referência de qualidade de metais pesados para solos representativos das províncias Mayabeque e Artemisa; avaliar, mediante extração sequencial, o potencial, em condições naturais, de biodisponibilidade e mobilidade de metais pesados (Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn), e estudar os fatores de variabilidade desses elementos nas áreas de pastagem na região de Alturas de Nazareno-Mayabeque. Para o estabelecimento dos valores de referência, foram selecionados 11 tipos de solos, com mínima perturbação antrópica, e coletadas amostras de terra nas profundidades 0-20 e 20-40 cm. Na região de Alturas de Nazareno foram coletadas amostras de solo e planta representativas em 45 pontos de áreas de pastagem. Para a determinação dos teores pseudototais foi utilizada a extração com água régia, conforme a ISO 11466 e a Norma ISO/DIS 12914, (2012). O fracionamento geoquímico foi realizado pelo método BCR (*Community Bureau of Reference*) avaliando-se a distribuição de metais em quatro frações químicas. Os teores de metais em plantas foram obtidos através de digestão segundo EPA 3052. Posteriormente, os dados foram tratados por procedimentos multivariados: análises de componentes principais (ACP); análise de agrupamento, e discriminante. Para os solos representativos das províncias de Mayabeque e Artemisa os resultados indicaram associações elevadas entre os teores de metais pseudototais (Ni, Cr, Mn, Cu e Zn) e biodisponíveis com os teores de Fe, H+Al, argila e pH. As amostras foram separadas em quatro grupos para expressar melhor a variabilidade. O grupo 1, foi caracterizado pelas menores concentrações de Ni e Cr e intermediárias de Cu, Zn, Pb e Cd. O grupo 2, apresentava valores intermediários de Ni, Cr, Cu e Zn e menores de Pb e Cd. O grupo 3 mostrou os teores mais elevados de Cu, Zn, Pb e Cd e intermediários de Ni e Cr e o grupo 4 apresentou conteúdos muito elevados de Ni e Cr e os menores teores de Cu, Zn, Pb e Cd. Os metais pesados Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn, nos 11 tipos de solos, tiveram uma elevada associação com a fração residual (F4), principalmente, nos solos com teores mais elevados de Fe. Verificou-se uma baixa associação com as frações mais lábeis F1 e F2 demonstrando a origem litogênica dos mesmos. Os atributos químicos que mais influenciaram na especiação dos metais nos solos representativos foram: pH, Ca, Fe, Mn, H+Al e Mg. Para o estudo dos fatores de variabilidade, na região de Alturas de Nazareno, foram verificadas correlações elevadas entre os metais e, principalmente, com o Fe e argila. A separação em dois grupos permitiu uma distribuição dentro dos grupos mais homogênea, sendo o grupo 2 o de maior risco. A espécie *Sporobolus indicus* (L) foi um bom indicador para estudar a transferência de metais pesados nas plantas.

Palavras-chave: Valores de Referência. Contaminação do solo. Metais pesados.

GENERAL ABSTRACT

PÉREZ, Yusimí López. **Heavy metals in soils representative of the main agricultural regions of Cuba: reference values, geochemistry and variability of factors.** 2015. 119 p Thesis (Doctorate in Agronomy, Soil Science). Institute of Agriculture, Department of Soil Science, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015

Monitoring of potentially contaminated areas, it is necessary the knowledge of the natural levels of heavy metals and variability factors in soils. The proposition reference value for heavy metals is essential to establish criteria for sustainable use and management, preventing risks to the environment and human health. In this context, the objectives of this research were to determine the quality reference values of heavy metals to soils representative of Artemisa and Mayabeque provinces; evaluating, by sequential extraction, the potential under natural conditions, bioavailability and mobility of heavy metals (Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe and Mn), and study the variability factors of these elements in the grazing areas in Alturas Nazareno-Mayabeque region. For the establishment of reference values, we selected 11 soil types, with minimal human disturbance, and collected soil samples from depths of 0-20 and 20-40 cm. In Alturas de Nazareno area soil samples were collected and representative plant in 45 points of grazing areas. To determine the contents pseudototais was used extraction with aqua regia according to ISO 11466 and ISO / DIS 12914 (2012). The geochemical fractionation was carried out by BCR (Community Bureau of Reference) evaluating the distribution of metals in four chemical fractions. Plants in metal contents were obtained by digestion seconds EPA 3052. Later, the data were analyzed by multivariate procedures: principal component analysis (PCA); cluster analysis and discriminant. For the representative soils of the provinces of Mayabeque and Artemisa the results indicated elevated associations between the levels of pseudototais metals (Ni, Cr, Mn, Cu and Zn) and bioavailable with Fe, H+Al, clay and pH. The samples were separated in four groups to better express the variability. Group 1 was characterized by lower concentrations of Ni and Cr and intermediate Cu, Zn, Pb and Cd. The group 2 showed intermediate values of Ni, Cr, Cu and Zn and lower Pb and Cd. Group 3 showed the highest levels of Cu, Zn, Pb and Cd and intermediate Ni and Cr and the group 4 showed very high contents of Ni and Cr and minor Cu, Zn, Pb and Cd. The heavy metals Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe and Mn in 11 soil types, had a strong association with the residual fraction (F4), mainly in soils with high levels of Fe. There was a low association with the fractions more labile F1 and F2 demonstrating lithogenic origin of these. Chemical attributes that most influence the speciation of metals in representative soils were: pH, Ca, Fe, Mn, H + Al and Mg. To study the variability factors in Nazareth height region, high correlations were observed between metals and especially with Fe and clay. The separation into two groups allowed for distribution within the most homogeneous groups, with Group 2 the highest risk. The *Sporobolus indicus* species (L) was a good indicator to study the transfer of heavy metals in plants.

Keywords: Guiding values. Soil contamination. Heavy metals.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Principais Agrupamentos de solos em Cuba. Fonte: HERNÁNDEZ et al., (2001)... 5
- Figura 2.** Localização geográfica das províncias de Mayabeque e Artemisa e municípios escolhidos na amostragem. Adaptado de ONE, 2013. 21
- Figura 3.** Dendograma formado pelo método de Ligação Simples nas 22 amostras de camadas superficial e subsuperficial dos solos..... 30
- Figura 4.** Matriz de correlação de Spearman em 22 amostras nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm nos solos em estudo. Correlação significativa ao 1% igual a $\pm 0,54$ 32
- Figura 5.** Distribuição geoquímica do Cu, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico). 44
- Figura 6.** Distribuição geoquímica do Pb, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico). 45
- Figura 7.** Distribuição geoquímica do Cr, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico). 47
- Figura 8.** Distribuição geoquímica do Cd, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico). 48
- Figura 9.** Distribuição geoquímica do Zn, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico). 49
- Figura 10.** Distribuição geoquímica do Ni, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico). 51
- Figura 11.** Distribuição geoquímica do Fe, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual.

PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonato); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).	52
Figura 12. Distribuição geoquímica do Mn, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).	53
Figura 13. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.	55
Figura 14. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Pb nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.	56
Figura 15. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Cr nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.	58
Figura 16. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Cd nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.	59
Figura 17. Representação gráfica das Componentes Principais 3 e 4, para o Cd nas frações F1, e os atributos do solo.	60
Figura 18. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Zn nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.	61
Figura 19. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Ni nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.	63
Figura 20. Localização das Alturas de Nazareno e pontos de amostragem.	70
Figura 21. Dendograma formado pela Análise de Agrupamento com o método de Ward e distancia Euclidiana em função dos teores pseudototais dos metais, as frações geoquímicas e os atributos dos solos.	77
Figura 22. Médias padronizadas das concentrações de metais pesados e dos atributos do solo nos dois grupos formados pela análise de agrupamento.	79
Figura 23. Mapa de solos da região de Alturas de Nazareno com os pontos dos grupos formados.	81
Figura 24. Esquema da camada de alteração, geralmente associada a minerais primários e secundários enriquecidos com MP.	82
Figura 25. Médias padronizadas das frações geoquímicas nos dois grupos formados pela análise de agrupamento.	85
Figura 26. Médias padronizadas das frações geoquímicas nos dois grupos formados pela análise de agrupamento.	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição e uso do solo em Cuba.	4
Tabela 2. Faixas dos teores de metais pesados encontrados nos minerais formadores das rochas.	9
Tabela 3. Concentrações de alguns metais pesados encontrados na crosta terrestre, rochas, solos do mundo e solução do solo.	10
Tabela 4. Tipos de solos coletados e litologia dos mesmos.	22
Tabela 5. Resultados da análise química das amostras de solo em duas profundidades.	27
Tabela 6. Teores naturais médios, mediana, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação de Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos.	29
Tabela 7. Teores médios e \pm desvio padrão do conteúdo de MP nos quatro grupos de solos formados pela análise de agrupamento.	31
Tabela 8. Procedimento de extração sequencial pelo método BCR, reagentes usados em cada etapa e formas químicas extraídas.	40
Tabela 9. Teores pseudototais de metais pesados nos diferentes tipos de solo.	41
Tabela 10. Principais rochas na formação de elúvios ferralíticos dos solos nas Alturas de Nazareno. Província Mayabeque.	71
Tabela 11. Principais tipos de solos e superfície ocupada nas Alturas de Nazareno.	72
Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson, entre os teores de metais pseudototais e disponíveis e os atributos do solo.	75
Tabela 13. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos distintos números de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.	78
Tabela 14. Análise descritiva dos teores pseudo-totais de metais pesados e atributos químicos e físicos dos solos em cada grupo formado.	83
Tabela 15. Análise descritiva dos teores de metais pesados nas diferentes frações químicas para cada grupo formado.	86
Tabela 16. Análise descritiva dos teores (mg/kg^{-1}) biodisponíveis dos metais nos solos e as concentrações na folha de <i>Sporobolus indicus</i> (L) nos dois grupos formados.	89
Tabela 17. Componentes principais de Cu e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.	108
Tabela 18. Componentes principais de Pb e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.	110
Tabela 19. Componentes principais de Cr e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.	112
Tabela 20. Componentes principais de Cd e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.	114
Tabela 21. Componentes principais de Zn e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.	116
Tabela 22. Componentes principais de Ni e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.	118

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Agricultura, Meio Ambiente e Solos em Cuba.....	3
2.2. Ambientes Geológicos e Características dos Principais Tipos de Solos em Cuba.....	5
2.3. Metais Pesados no Solo - Definição	7
2.3.1. Origem de metais pesados no solo	7
2.3.2. Teores naturais de metais pesados em solos	8
2.3.3. Dinâmica dos metais pesados no solo.....	9
2.4. Fracionamento e Extração Sequencial.....	12
2.5. Valores Orientadores de Referência de Qualidade do Solo a Nível Internacional.....	13
3. CAPÍTULO I VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS PARA TIPOS DE SOLOS REPRESENTATIVOS DAS PRINCIPAIS REGIÕES AGRÍCOLAS DE CUBA.	16
3.1. RESUMO	17
3.2. ABSTRACT	18
3.3. INTRODUÇÃO.....	19
3.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.4.1. Caracterização da área e procedimento de amostragem	20
3.4.2. Análise e caracterização das amostras de solos	24
3.4.3. Determinação dos teores de metais pesados nos solos	24
3.4.4. Determinação dos teores biodisponíveis de metais pesados nos solos	24
3.4.5. Análises estatísticas.....	24
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.5.1. Caracterização dos atributos químicos do solo	26
3.5.2. Análise descritiva dos teores naturais de metais no solo	29
3.5.3. Classificação dos solos em grupos.....	29
3.5.4. Análise de correlação dos metais pesados nos solos.....	32
3.6. CONCLUSÕES	34
4. CAPÍTULO II DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DOS METAIS PESADOS PARA TIPOS DE SOLOS REPRESENTATIVOS DAS PRINCIPAIS REGIÕES AGRÍCOLAS DE CUBA.....	35
4.1. RESUMO	36
4.2. ABSTRACT	37
4.3. INTRODUÇÃO.....	38

4.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.4.1. Seleção dos solos	39
4.4.2. Análises de solo	39
4.4.3. Fracionamento geoquímico dos metais pesados	39
4.4.4. Análises estatísticas.....	42
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.5.1. Fracionamento geoquímico dos metais pesados	43
4.5.2. Interação entre as variáveis do solo e os metais pesados nas diferentes frações químicas	53
4.6. CONCLUSÕES	64
5. CAPÍTULO III FATORES DE VARIABILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREAS DE PASTAGEM NA REGIÃO DE ALTURAS DE NAZARENO-MAYABEQUE.....	65
5.1. RESUMO	66
5.2. ABSTRACT	67
5.3. INTRODUÇÃO.....	68
5.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	70
5.4.1. Caracterização da área de estudo	70
5.4.2. Procedimento de amostragem de solo e planta	72
5.4.3. Determinação dos teores de metais pesados nos solos	72
5.4.4. Fracionamento geoquímico dos metais pesados	73
5.4.5. Determinação dos teores de metais pesados nas plantas.....	73
5.4.6. Análises estatísticas.....	73
5.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.6.1. Análise de correlação dos teores pseudototais de metais com os atributos dos solos	75
5.6.2. Classificação das amostras em grupos	77
5.6.3. Caracterização dos grupos.....	78
5.6.4. Avaliação da distribuição dos metais nas diferentes frações geoquímicas (% do total)	84
5.6.5. Avaliação de metais em plantas espontâneas da região de Alturas de Nazareno.	87
5. CONCLUSÕES	90
6. CONCLUSÕES GERAIS	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
8. ANEXOS	108

1. INTRODUÇÃO GERAL

A escassez dos recursos naturais somado ao crescimento desordenado da população mundial e a intensidade dos impactos ambientais intensificou a preocupação com relação à sustentabilidade dos sistemas econômico e natural, e tornou o meio ambiente um tema cientificamente discutido.

A comunidade científica internacional, nos últimos anos, tem realizado pesquisas nas áreas de ciência do solo e poluição ambiental, reconhecendo a importante função do solo no ambiente. O solo funciona como um filtro e/ou fonte da dispersão de contaminantes para corpos d'água e se comporta como via de introdução de contaminantes na cadeia alimentar.

Neste cenário, vêm sendo desenvolvidas pesquisas objetivando conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema solo como chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais.

O solo desempenha um importante papel no ambiente, servindo como suporte e substrato para o desenvolvimento e estabelecimento de espécies vegetais e micro-organismos, exercendo diversas funções que o tornam como o principal responsável pela manutenção da vida no planeta e a base dos ecossistemas (COELHO et al., 2002).

No entanto, sua qualidade e funcionalidade podem ser prejudicadas pelo efeito acumulativo de substâncias tóxicas, entre elas os “Metais Pesados” que formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, provenientes de processos como intemperismo das rochas, deposições atmosféricas e erupções vulcânicas, e são encontrados, geralmente, em baixas concentrações nos solos.

Esses elementos, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamento diferencial em relação aos xenobióticos, uma vez que diversos metais possuem essencialidade comprovada para plantas (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn) e animais (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr).

Outra peculiaridade dos metais, é o fato de não serem degradados, como ocorre aos contaminantes orgânicos. Desta forma, mantendo-se a fonte contaminante, ocorre a acumulação progressiva e persistente do metal no solo.

Por outro lado, quando advindo de atividades antropogênicas (atividades industriais, de mineração, e agrícolas) quase sempre, a entrada desses metais nos ambientes: solo, água e/ou atmosfera, é observada em concentrações significativamente superiores às naturais.

Para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais, de sua variabilidade em solos, e dos fatores que interferem nessa variabilidade, ou seja, do teor destes elementos em solos sem introdução via atividade antrópica. Os valores naturais dependem da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos, características essas específicas para cada ambiente, o que torna inadequada a extrapolação destes valores para países e áreas diferentes do local de obtenção dos dados. A determinação dos valores naturais é o primeiro passo para a definição de valores orientadores.

Os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores de referência que sirvam para avaliar os impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas.

No âmbito mundial, os valores de referência de qualidade para metais pesados em solos, têm sido determinados, entretanto os mesmos são bastante heterogêneos tornando difícil sua interpretação e comparação. Nas últimas décadas no Brasil, grupos de pesquisa vêm trabalhando para obter os teores naturais de metais nos solos, com o objetivo de construir os valores orientadores para cada região (CETESB, 2005; FADIGAS et al., 2006; BURAK, 2008; PAYE, 2008; CAIRES, 2009; HUGEN, 2010; BIONDI et al., 2011;

SANTOS, 2011; DA COSTA, 2013). Internacionalmente, a Holanda foi o primeiro país a estabelecer os níveis de intervenção, formulando uma lista como guia de avaliação e remediação de locais contaminados. Esta lista de valores é frequentemente referida como a “Lista Holandesa” ou “Lista ABC” (CETESB, 2001). Na Alemanha a Legislação Federal Alemã de Proteção do Solo estabeleceu três tipos de valores orientadores genéricos para solos de modo a evitar alterações prejudiciais ao meio. Por sua parte outros países como Espanha, China, Suécia, Itália e Reino Unido tem realizado estudos para definir e estabelecer seus teores naturais de metais pesados nos solos (VÁZQUEZ & ANTA, 2009).

Em Cuba, devido à grande exploração dos recursos naturais, praticamente, não se encontram vegetações naturais. Essa característica também é um indicativo que os solos pertencentes ao território cubano também tenham sido bastante perturbados CITMA – CIGEA, (2011).

As províncias de Mayabeque e Artemisa constituem a principal região agrícola do país onde são cultivados os alimentos fornecidos para a capital Havana. Os solos dessas províncias são férteis e altamente cultivados. Esta situação adquire relevância nacional devido essa região possuir as maiores produções agrícolas; densidade populacional e as mais importantes fontes de abastecimento de água não somente para a província de Havana como também para a província vizinha Matanzas (FEBLES et al., 2005).

Em Cuba, não se tem definidos os valores de referência de metais pesados que avaliem o nível de contaminação dos solos. Tendo em vista que os níveis naturais de metais pesados variam com o tipo de solo, não seria adequado compararmos os valores de referência de qualidade propostos por legislações de outros países.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos metais cromo (Cr), chumbo (Pb), cádmio (Cd), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), níquel (Ni), e cobre (Cu) nos tipos de solos mais representativos das principais regiões agrícolas de Cuba.

Os resultados deste trabalho permitirão o estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ) de metais pesados para os solos das principais regiões agrícolas de Cuba, além de fornecer subsídios para o entendimento da relação entre classes de solo, processos pedogenéticos e distribuição de metais nos solos.

Para melhor compreensão da pesquisa, a tese foi dividida em três Capítulos:

CAPÍTULO 1. Valores de Referência de Metais Pesados para Tipos de Solos Representativos das Principais Regiões Agrícolas de Cuba.

CAPÍTULO 2. Distribuição Geoquímica dos Metais Pesados para Tipos de Solos Representativos das Principais Regiões Agrícolas de Cuba.

CAPÍTULO 3. Fatores de Variabilidade de Metais Pesados em Solos de Áreas de Pastagem na Região de Alturas de Nazareno- Mayabeque.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Cuba é a maior ilha do Caribe, sendo na realidade formada por um arquipélago constituído por duas grandes ilhas e rodeada por mais de 4.000 pequenas ilhas. Ocupa uma superfície de 109 884,01 km². Apresenta 191 km de largura máxima e 31 km de largura mínima. Situada na entrada do Golfo do México, delimitada a leste com o Haiti e a oeste com a península de Yucatán, ao norte com a península da Flórida e ao sul com a Jamaica. Encontra-se dividida em 15 províncias, um município especial (Ilha da Juventude) e 168 municípios, sendo fragmentada em três grandes zonas: zona ocidental, zona central e zona oriental.

Apresenta uma geologia bastante complexa, com rochas antigas do jurássico e cretáceo, especialmente em áreas montanhosas e do paleogênico para o quaternário no resto do país, na planície sul aparecem rochas carbonatadas ou calcárias do mioceno, nas outras ilhotas predomina os sedimentos argilosos- aluviais e carbonatados do pleistoceno.

O relevo em Cuba é caracterizado pela sua complexidade e diversidade, composta de montanhas, planaltos e planícies, estas últimas ocupam a maior parte do território, cerca de 70 % e têm ângulos de inclinação de 3 graus.

As características dos solos em Cuba estão intimamente relacionadas com o clima e a evolução geológica e geomorfológica do país. Os processos de laterização, salinização e acúmulo de turfa e magra, estão influenciados pelo clima tropical de umidade intermitente que resultaram em diferentes tipos e subtipos de solos com má drenagem.

2.1. Agricultura, Meio Ambiente e Solos em Cuba

O setor agrícola para qualquer economia e em particular para a economia em Cuba é identificado como um setor econômico crucial. O mesmo classifica como uma área economicamente complexa que engloba um amplo conhecimento técnico e científico acumulado, transferido e enriquecido de geração em geração.

A produção de alimentos é a primeira condição de vida dos produtores diretos e de qualquer produção em geral, de modo que o setor agrícola assume papel importante na produção material e na economia de Cuba (NOVA, 2009).

Segundo a Oficina Nacional de Estatística, 2013 (ONE, 2013), a superfície do país e seu uso podem ser descritos de uma forma resumida como apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Distribuição e uso do solo em Cuba.

Conceito	Superfície (10³ ha)
Superfície Agrícola	6.342,4
Superfície cultivada	2.645,8
Superfície de culturas permanentes	1 476,6
Superfície de culturas temporárias	1 158,7
Superfície não cultivada	3 696,6
Pastagens naturais	2 650,5
Terras ociosas	1 046,1
Superfície não Agrícola	4.646,0
Floresta	3 402,3
Superfície não adequada para Agricultura/ Floresta	1 243,7
Superfície da água	566,4

Fonte: ONE, 2013.

O setor agrícola em Cuba é composto por cinco tipos de entidades; as Unidades Básicas de Produção Cooperativa (UBPC), Cooperativas de Produção Agropecuária (CPA), Cooperativa de Créditos e Serviços (CCS), setor privado e setor estatal. Essas entidades estão relacionadas com as diferentes formas da propriedade.

A atual oferta de terrenos ociosos, por sua vez leva a um novo modelo agrícola, que consolida o domínio dos produtores não estatais especialmente os de CCS e do produtor privado, passando de 18,5 a 35,8% das terras (NOVA, 2010 a; 2010b).

Na Primeira Comunicação Nacional da Convenção Marco das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (CMNUCC, 2001), Cuba fez um relatório para avaliar a situação em alguns setores para enfrentar a mudança no clima, incluindo a agricultura onde foi discutido o importante papel da agricultura e a silvicultura nos setores da economia cubana.

A produção agrícola de Cuba pode dividir-se em aquela que é principalmente para exportação e a que é basicamente consumida no mercado interno pela população. As culturas de exportação são: cana de açúcar; tabaco; cacau; café, e citros.

A produção agrícola para exportação está concentrada em regiões com condições ambientais específicas, exceto para cana de açúcar, cujo cultivo é distribuído em todo o país.

As culturas destinadas à exportação se caracterizam por serem permanentes em áreas secas com muito pouco uso de irrigação, com a exceção de tabaco e citros.

As produções agrícolas para o consumo doméstico são: arroz; milho; banana; batata; mandioca; tomate; repolho, e feijão, compreendem também as plantas oleaginosas como soja e girassol, bem como aqueles que são utilizados principalmente para a produção de alimentos e forragens para o gado.

Um dos problemas mais graves que ocorre na agricultura em Cuba são os diferentes processos de degradação do solo, o que traz limitações na produção agrícola (URQUIZA, 2002).

2.2. Ambientes Geológicos e Características dos Principais Tipos de Solos em Cuba

Os solos de Cuba são altamente complexos pela variedade dos processos geológicos e geomorfológicos que os criaram como pode ser mostrado na Figura 1.

Segundo estudos de CAMPOS et al.; (2004) e JAIMEZ et al.; (2004) os solos de maior distribuição nas províncias Mayabeque e Artemisa são os Agrupamentos Pardo Sialítico (24,2%), seguido pelos Ferralíticos (22,1%) e Ferrálicos(13,2%).

Os solos do agrupamento Pardo Sialítico estão associados, fundamentalmente, as rochas sedimentares do tipo terrígenas-carbonatadas e carbonatadas-terrígenas (margas, calcários margosos) e em menor grau as rochas ígneas básicas e ultrabásicas. Sua distribuição coincide com relevo de altas planícies e ligeiramente ondulado nas quais os solos tem se formado por processos de intemperismo tropical do tipo sialítica, no que sua evolução tem sido mediada pelas distintas manifestações da erosão (atual e geológica) (HERNÁNDEZ, 1973; 1978).

Em sentido geral, estes solos se caracterizam por serem carbonatados, ou saturados por bases alcalino-terrosas, predominando o cálcio no complexo adsorvente e com CTC, geralmente superior a 30 cmol/kg^{-1} (determinada na fração argila). Os conteúdos de Fe livre em relação ao Fe total (FeL/FeT) é menor que 40%. A matéria orgânica, em geral, é média (2,0-4,0%). O pH, em condições naturais é neutro ou ligeiramente alcalino.

Nas zonas tropicais e subtropicais, os solos do Agrupamento Ferralítico e subtipos associados constituem uma importante categoria, produto da ampla extensão que ocupam. Respondem na *Soil Taxonomy* (Soil Survey, 1990; USDA, 1994) à ordem Ultisol e Oxisol, são os Ferralsols na Lista FAO-UNESCO (FAO - UNESCO, 1989), Ferralsol Rhodic no World Reference Base for Soil Resources (2006) e na Nova Versão de Classificação Genética dos Solos de Cuba (HERNÁNDEZ (et al., 1999) ao Agrupamento Ferralítico. Em Cuba, estes solos e, especificamente, os do tipo Rojo, representam, a nível nacional, 23,56% da terra agrícola e ocupam entre o 80-85% da superfície calcária das províncias Mayabeque e Artemisa (5731km²) (FEBLES et al., 2011).

Os ambientes geológicos de formação dos solos Ferralíticos Rojos têm sido influenciados pelas precipitações as quais são superiores a 1200 mm e temperaturas médias anuais superiores os 20°C (COLLINET, 1988), que com exceção do quartzo solubilizam o restante dos minerais primários, lixiviando as bases alcalino e alcalino-terrosas e levando acumulação de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, com predomínio dos minerais argilosos do tipo 1:1, como a Metahalosita, Caolinita, Goethita, Hematita e traços de Gibsita (OBREGÓN, 1979; BOULET et al., 1985). Esta dinâmica tem favorecido e induzido os processos de ferralitização, sendo uma das causas da sua ampla distribuição pelo país (ASCANIO, 1980; ASCANIO et al., 1983).

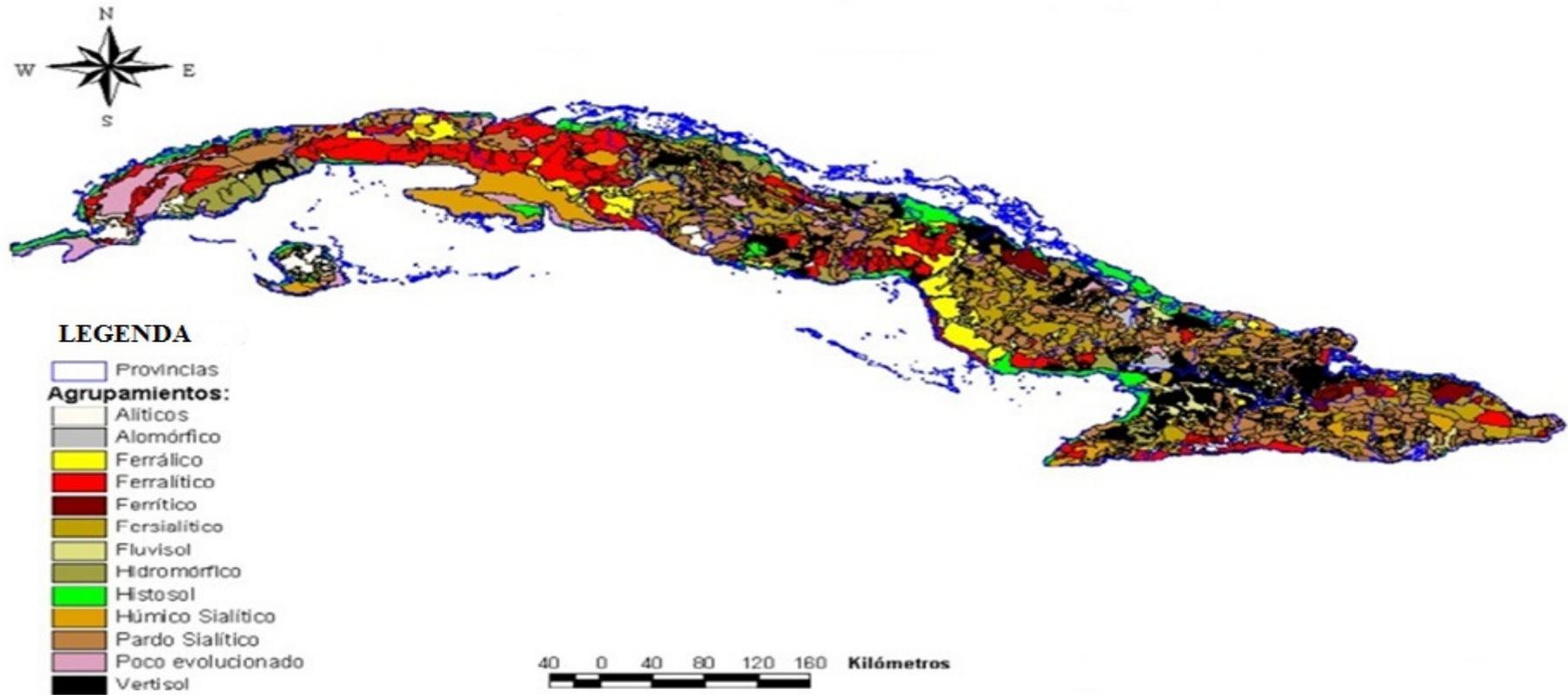


Figura 1. Principais Agrupamentos de solos em Cuba. Fonte: HERNÁNDEZ et al., (2001).

Litologicamente se encontram sustentados sob rochas calcárias ou outros materiais carbonatados com distintos grau de impurezas, com relações médias de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ em argila menor do que 2, CTC baixa e pH ligeiramente ácido (VARGAS, 2009)

Os conteúdos de matéria orgânica são baixos sendo, em geral, igualmente baixa sua fertilidade, a relação ácidohúmico/ ácido fúlvico varia de 0,50 a 0,70 nos horizontes eluviais, decrescendo progressivamente em profundidade (SOUZA e RESENDE, 2003). Apresentam um alto grau de estruturação e estabilidade sendo favorecida pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro, matéria orgânica e cálcio (GRAHAM et al., 1995; ALFONSO et al., 2004)

O agrupamento Ferrálico tem características semelhantes ao anterior (Ferralíticos), são solos saturados, com valores de pH natural superiores a 6,5 (neutros) e CTC maior de $20 \text{ cmol}_c/\text{kg}^{-1}$ (determinada em argila). Sua origem associa-se ao solo Ferralítico, são solos derivados de calcários duros e em ocasiões calcários menos cavernosos (argila ligeiramente superior) o que determina uma ligeira e maior coesão e tamanho dos agregados e um processo de evolução denominado ferralitização incompleta (INSTITUTO DE SUELOS, 1999).

Em conjunto, esses três agrupamentos descritos constituem a cobertura edáfica de maior importância agrícola no país, produto de seus atributos agroprodutivos (que vão de medianamente produtivo até produtivos) e pela sua distribuição geográfica.

Outros solos de importância agrícola nas províncias Mayabeque e Artemisa são os agrupamentos Húmico Sialítico (7,6%) seguido pelos agrupamentos Hidromórficos (6,9%), Fersialíticos (2,8%), Aluvial (atualmente Fluvisol, 2,2%), solos Alíticos (0,9%), Vertisol (0,2%) e Ferrítico que ocupam $1,4 \text{ km}^2$ (0,02% do total) e limitada á blocos de rocha serpentinita no Município de Madruga.

Os solos Ferríticos apresentam alteração intensa dos minerais primários e elevado conteúdo de Fe (estão desenvolvidos sob uma camada de intemperismo antiga). Formado a partir de rochas ultrabásicas e ocasionalmente básicas. Tem um baixo conteúdo de silte, apresentam quantidades variáveis de nódulos ferruginosos.

Por sua parte, os solos Fersialíticos são formados pelo processo de “fersialitização”, caracterizado pela presença de minerais argilosos e conteúdo de Fe_2O_3 com cores vermelhas ou amareladas no perfil ou em alguns dos horizontes.

Fatores climáticos e genéticos, juntamente, com fatores antrópicos relacionados ao uso e manejo inadequado do solo, levaram a degradação destes solos. Há terras afetadas pela desertificação e estão presentes condições áridas em 14 % do território. O fator degradante mais importante é o baixo teor de matéria orgânica que afeta mais de quatro milhões de hectares. A baixa fertilidade e condições de má drenagem são elementos de segunda e terceira ordem de importância. Outros fatores, como a baixa retenção de umidade, erosão moderada a alta, compactação, acidez, salinidade e alto teor de sódio, afetam milhões de hectares de terra. Na atualidade, são adotadas medidas de controle da erosão, proteção e conservação em milhões de hectares. Este esforço deve ser intensificado e ampliado no futuro para as áreas afetadas pela degradação do solo CMNUCC, (2001).

Na Estratégia Nacional de Meio Ambiente 2007 – 2010 (CITMA, 2007) foram identificados seis grandes problemas ambientais entre eles: a degradação do solo; a interrupção da cobertura florestal; a contaminação (resíduos líquidos, sólidos, emissões para atmosfera e ruído, produtos químicos e resíduos perigosos); perda da biodiversidade; a qualidade e disponibilidade da água e, impactos das mudanças climáticas.

Os resultados de pesquisa e a experiência prática dos técnicos e profissionais relacionados ao trabalho agrícola e os conhecimentos tradicionais e locais permitiram reconhecer a situação que enfrentam os solos agrícolas de Cuba, refletido na alta taxa de solos classificados nas categorias de pouco (18,6%) e muito pouco produtivos (46,7%). Esses efeitos têm resultado na redução de rendimentos das culturas a valores abaixo de 70% do seu potencial produtivo.

As características de ilha do país, a fragilidade e vulnerabilidade de alguns dos ecossistemas e processos antrópicos afetam negativamente a biodiversidade sendo muito difícil avaliar os impactos produzidos.

Em Cuba, os resíduos gerados por atividades agrícolas assim como os industriais vêm aumentando os níveis de contaminação, principalmente metais pesados no solo e nos rios nas principais regiões produtoras de alimentos (CITMA – CIGEA, (2011)

O estabelecimento dos “Valores de Referência” de metais pesados para os tipos de solos mais representativos de Cuba é necessário, urgente e ainda não foi elaborado. Esses valores atenderão a grande demanda por estudos para avaliação e controle de impactos ambientais pela contaminação por metais pesados e outros resíduos no sistema solo-planta-água. Também irão melhorar o entendimento dos eventos básicos sobre o impacto dos poluentes de origem agrícola, permitindo a geração de documentos com medidas analíticas diagnósticas e prognósticas de avaliação dos seus impactos potenciais, e as medidas compensatórias, com vistas ao manejo e conservação e a integridade dos sistemas naturais.

2.3. Metais Pesados no Solo - Definição

Na comunidade científica há grande discussão no emprego da terminologia metais pesados, porém é consenso que estes elementos estão associados à contaminação e ao seu potencial tóxico para o ecossistema (DUFFUS, 2002).

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semimetais. Às vezes, utilizam-se como sinônimos outros termos como elementos-traço ou metais-traço, que não são adequados, visto que o qualitativo traço na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem, por serem muito baixos quantificados pelo método empregado na sua determinação. A característica destes elementos é de possuírem peso específico maior que 6 g cm^{-3} ou número atômico maior que 20 (ALLOWAY, 1995).

MADRID (2010) apresenta uma discussão a respeito do termo “metais pesados” em que menciona as diversas terminologias empregadas por diferentes autores e que todas são imprecisas, mas que, na maioria das vezes, esse termo é a pior opção, entretanto o mais utilizado. Diz, ainda, que “elementos traço” – que estaria presente no meio natural abaixo de 0,1% e nos seres vivos, abaixo de 0,01% - seria mais apropriado, mesmo nos casos em que alguns elementos se encontrem em concentrações muito acima daqueles percentuais em áreas contaminadas.

Alguns metais pesados, incluindo Cu, Zn, Fe e Mn, são micronutrientes que as plantas requerem para uma ampla variedade de processos fisiológicos. No entanto, podem ser tóxicos em concentrações elevadas. Segundo alguns autores a expressão metais potencialmente tóxicos (micronutrientes) e tóxicos tem sido utilizadas para expressar esse grupo de elementos ALLOWAY, (1990).

2.3.1. Origem de metais pesados no solo

Os metais pesados estão naturalmente presentes em solos mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente, e o aumento de sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas (GUILHERME et al., 2005).

Diferente de muitos poluentes, que são antrópicos e frequentemente degradados no solo por plantas, microrganismos ou fatores abióticos, os metais pesados podem ocorrer naturalmente e são estáveis no ambiente (WADE et al., 1993). Os metais pesados são considerados extremamente perigosos ao meio ambiente devido, principalmente, a não se

degradarem com os processos físicos, químicos e biológicos, acumulando-se assim, por muitos anos nos solos (KASASSI, et al., 2008).

Os metais pesados existentes no material de origem dos solos são liberados através dos processos pedogenéticos (PIRES, 2004). Esses elementos são liberados, gradativamente, aos solos à medida que vai ocorrendo o intemperismo (SPOSITO, 2008).

A concentração total natural de metais pesados em solos depende principalmente do tipo de material de origem sobre o qual o solo foi formado, dos processos de formação e da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo. Sua relação com o material de origem é evidenciada, principalmente, quando o solo é formado *in situ*, ou seja, diretamente sobre a rocha matriz, tornando-se possível encontrar correlações expressivas entre o conteúdo de determinados elementos presentes na rocha e ou seus teores no solo. Esse fato é menos expressivo em solos originados sobre sedimentos. Solos originados a partir de rochas básicas apresentam naturalmente teores mais elevados destes elementos em relação àqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e limolitas (OLIVEIRA, 1996, FACCHINELLI et al., 2001, FADIGAS et al., 2006, UTERMANN et al., 2006).

Além da natureza do material de origem, outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físico químicas dos solos podem influenciar sua concentração em metais pesados (BARONA & ROMERO, 1996; OLIVEIRA, 1996, FADIGAS et al., 2010).

As fontes antrópicas são as principais responsáveis pela contaminação ambiental, principalmente devido ao crescimento populacional e industrial (SOARES, 2004), e estão associadas, principalmente, as atividades de mineração, industrial e agrícola. Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados, eles quando não são gerenciados tecnicamente passam a ser uma ameaça à saúde pública e principalmente aos recursos naturais (SALAMONI et al., 2009); à queima de carvão mineral e petróleo também são fontes de contaminação, estes são utilizados como fontes de energia para as indústrias. A incineração de resíduos urbanos, o uso de insumos agrícolas (agroquímicos como pesticidas, calcários, fertilizantes minerais e orgânicos, uso da água contaminada para irrigação), podem ser causadores de contaminação antrópica e fragilizam e desencadeiam a absorção desses elementos tóxicos (SOARES & PORTO, 2007).

A indústria de mineração e de beneficiamento de minérios e as indústrias petroquímicas, entre outras, são responsáveis pelo despejo ou descarga de resíduos químicos letais (mercúrio, benzeno, enxofre, entre outros) nos solos e rios, causando impactos muitas vezes irreversíveis (RATTNER, 2009).

2.3.2. Teores naturais de metais pesados em solos

Como já citado, as rochas possuem em sua constituição metais pesados que são liberados pela ação do intemperismo. Faixas dos teores de metais pesados em alguns minerais primários constituintes das rochas são apresentados na Tabela 2.

As rochas ígneas ultrabásicas (perioditas e serpentinitas) possuem os maiores teores de metais pesados, seguidas das básicas (gabros e basaltos). As menores concentrações se encontram nas rochas ígneas ácidas (como granito) e nas sedimentares (arenitos e calcários). De uma maneira geral, nas rochas, os metais mais abundantes são Ba, Mn, Fe e Ni, enquanto que o Cr, Co, Cu, e Zn apresentam-se em menores concentrações e em mínimas quantidades estão o As, Cd e Hg (BASCONES, 2003).

Tabela 2. Faixas dos teores de metais pesados encontrados nos minerais formadores das rochas.

Elemento	Teor (g kg ⁻¹)		
	1-10	0,1-1,0	<0,1
Olivinas	Ni, Mn	Al, Cr, Co	Zn, V, Cu, Se
Piroxênios	Mn	Cr, V, Ni	Cu, Co, Zn, Li, Ba
Plagioclásio	----	Ba, Mn	V, Zn, Ni, Pb, Li
Anfibólio	Mn	Zn, V, Cr, Ni	Ba, Cu, Co, Pb, Li
Biotita	Ba, Mn	Zn, V, Cr, Ni	Cu, Sn, Co, Pb
Feldspato	Ba	----	Pb, V, Zn, Ni, Cu, Li
Muscovita	Fe, Ba, Li	Cr, Mn, V	Zn, Sn, Cu
Quartzo	----	----	Fe, Al, Mn, Zn

Fonte: Modificado de BORGES, 2007.

Os valores médios de concentração de metais pesados, a nível mundial, são bastante variados, estas variações decorrem, principalmente, da diversidade do material de origem, de solos e das diferentes metodologias de extração e análise utilizadas (ABREU et al., 2002). Segundo SOUZA et al., (1996) a nível mundial ocorre as seguintes variações de concentrações de metais nos solos (mg/kg-1 de solo) de diferentes partes do mundo: zinco (1,5 a 264), cobre (0,3 a 495), chumbo (0,5 a 135), cádmio (0,005 a 2,4), níquel (0,7 a 269), cromo (18,7 a 285) e cobalto (1 a 70).

Na Tabela 3 são apresentadas as diferentes concentrações de alguns metais pesados presentes na crosta terrestre, rochas, solos e solução do solo.

2.3.3. Dinâmica dos metais pesados no solo

O conhecimento da dinâmica de metais nos solos possibilita a utilização de práticas preventivas e/ou mitigadoras mais eficientes de forma a gerenciar a disponibilidade destes elementos, distribuição no ambiente e transferência para a cadeia alimentar. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, a maioria dos metais não sofre degradação microbiana ou química, e, por isso, as concentrações no solo persistem por um longo período após a sua entrada (GUO et al., 2006).

O entendimento da mobilidade dos metais pesados e de sua disponibilidade aos organismos passa, necessariamente, pelo conhecimento do seu comportamento químico no sistema solo. Constituintes mineralógicos, orgânicos e biológicos interagem de tal maneira nas propriedades dos solos que diversas formas de distribuição dos metais pesados, de origem natural ou antrópica, são encontradas na fase líquida e sólida do solo.

A mobilidade e disponibilidade dos metais-traços estão relacionadas com a forma de retenção em solos e sedimentos e são afetadas por parâmetros como pH, CTC, teor de matéria orgânica, constituição mineralógica e pelas mudanças de Eh, onde a resposta a essas mudanças é inerente a cada metal. Esses parâmetros, por sua vez, são controladores dos equilíbrios físico-químicos, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e complexação.

Tabela 3. Concentrações de alguns metais pesados encontrados na crosta terrestre, rochas, solos do mundo e solução do solo.

Elementos	Crosta Terrestre	Rochas Igneas			Rochas Sedimentares			Solos do mundo	Solução do solo
		Ultramáfica	Máfica	Granítica	Carbonatos	Arenitos	Pelítica		
-----mg kg ⁻¹ -----								---mmol.L ⁻¹ ---	
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	-	0,01
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22	0,005-2,4	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	1-70	0,08
Cr	100	2,980	200	4	11	35	90	18,7-285	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	0,3-495	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	-	0,0005
Mn	950	1,040	1,500	400	620	460	850	80-1.315	-
Ni	80	2.000	150	0,5	7	9	68	0,7-269	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	0	23	0,5-135	0,005
Se	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	-	-	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	1,5-264	0,08

¹Valores para a crosta terrestre e rochas são expressos em médias;

²Valores para solos do mundo são expressos em mínimo e máximo;

Fonte: adaptado de SOUZA (1996), SOARES (2004) e GUILHERME et al., (2005).

A interação entre formas químicas dos metais presentes na solução do solo e a superfície de argilominerais e colóides orgânicos do solo, denominada adsorção, é o processo químico que mais altera a disponibilidade de metais no ambiente (ALLOWAY, 1990; ALLOWAY, 1995). Este processo de elevada seletividade garante que concentrações de metais superiores à capacidade de troca catiônica sejam adsorvidas pelo solo.

a) Adsorção/desorção

Segundo NASCENTES, (2006) a reação de adsorção é um fator importante que controla a concentração de metais, não apenas em solos, mas também em corpos d'água e a mobilidade de metais está inversamente relacionada à sua adsorção no solo. O pH tem grande influência na adsorção de metais-traços, já que, em conjunto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas e hidrolisadas dos metais.

Os solos têm grande variedade de sítios de adsorção, com diferentes propriedades de ligações e contêm grande quantidade de complexos aquosos iônicos e não iônicos capazes de participar da adsorção e, possivelmente dos processos de precipitação dos metais. (MATOS et al., 1996).

Estudos realizados por LAFUENTE et al., (2008) observaram que solos ricos em carbonato possuem alta capacidade de retenção de Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e Cr e concluíram que esses metais possuam baixa mobilidade nesse tipo de solo. Nesse estudo, verificaram uma maior afinidade para o Cr, Pb e Cu e menor afinidade o Zn, Ni e Cd pelos sítios de adsorção.

Tanto os colóides orgânicos como inorgânicos estão envolvidos na adsorção não específica. A afinidade dos colóides de superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para cátions com diferentes valências, a afinidade, em geral, segue a ordem $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$. Para cátions de mesma valência, a facilidade de troca ou força pela qual os cátions são retidos na superfície dos colóides é diretamente proporcional ao raio do cátion não hidratado, e esse fato foi descrito por YONG et al., (1996).

Outro critério que pode influenciar na adsorção de íons é o tipo de colóide, uma vez que colóides que apresentam maior densidade de carga, ou seja, maior CTC por unidade de área superficial tem geralmente, preferência por cátions de maior valência (BOHN, 1979)

Algumas vezes a adsorção de metais não constitui unicamente um processo de atração eletrostática. A retenção dos metais pode também se dar por adsorção específica, via formação de complexos de esfera interna, independente da carga superficial e que se ligam muito mais fortemente que os complexos de esfera externa (PIERANGELI et al., 2001). Os óxidos de Al, Fe e Mn, matéria orgânica e os minerais silicatados do tipo 1:1 são os principais constituintes dos solos envolvidos nesse tipo de adsorção (SILVEIRA, 2002). A adsorção de metais em óxidos de Fe e Mn tem sido citada na literatura e, em geral, os trabalhos têm definido uma ordem de adsorção de íons de metais pesados nesses óxidos.

b) Precipitação-dissolução

Outro importante mecanismo de retenção de metais pesados é a precipitação dos cátions na forma de hidróxidos ou sais diversos e que pode ocorrer em condições de pH mais elevado. Em solos e sedimentos, a precipitação de íons metálicos pode ocorrer na superfície dos sólidos ou na água intersticial (NASCENTES, 2006)

Segundo LINDSAY, (1979) os ânions mais comuns capazes de formar precipitados com os metais-traços são o carbonato, sulfato, fosfato e silicato. O processo de precipitação é também fortemente influenciado pelas condições do meio, em decorrência de mudanças nas condições redox do meio promovidas por variações sazonais ou mudanças da hidrodinâmica, que por sua vez afetam a hidrogeoquímica.

c) Complexação

Os elementos-traços podem formar complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos em ambientes com condições favoráveis a reações de complexação (HE et al., 2005).

Sob determinadas condições, compostos orgânicos como os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos produzidos durante a decomposição da matéria orgânica ou exudados de raízes de plantas, se ligam aos metais formando complexos metálicos e/ou quelantes no solo.

Segundo KABATA- PENDIAS e PENDIAS (2001), os metais pesados podem se encontrados no solo em diferentes formas, a saber:

- íons ou complexos dissolvidos na solução do solo;
- íons trocáveis associados às cargas negativas da matéria orgânica e de minerais do solo;
- íons mais fortemente ligados aos sítios de troca;
- formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organo-minerais;
- incorporados aos microrganismos e seus resíduos biológicos;
- oclusos em óxidos de Fe e Al; e
- participando da estrutura cristalina de minerais silicatados.

Seguindo essa sequência, tem-se uma diminuição da solubilidade, da disponibilidade aos organismos vivos e da lixiviação de metais pesados.

2.4. Fracionamento e Extração Sequencial

A concentração total de metais pesados do solo é um indicador útil de avaliação da contaminação (ZHANG et al., 2009). No entanto, ele não fornece informações suficientes sobre biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados (NYAMANGARA., 1998, RODRIGUEZ et al., 2009). A mobilidade dos metais pesados, bem como a sua biodisponibilidade e ecotoxicidade relacionada nas plantas, dependem grandemente das suas formas químicas (JIN et al., 2005; CHEN et al., 2008).

A extração sequencial ou fracionamento químico do solo consiste na avaliação da distribuição de um elemento entre as várias formas ou espécies, ou seja, a forma na qual um elemento está presente em uma dada matriz. Para tal determinação, uma mesma amostra é submetida a extrações contínuas em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada fração, a partir do aumento do poder de extração de reagente (extrator) a ser utilizado. O extrator modifica as propriedades que influem fortemente na interação do metal com a fase sólida, promovendo sua solubilização para que possa ser quantificado por um método analítico conveniente. Dessa forma, na extração sequencial, geralmente de três a oito extratores são adicionados em sequência, de modo tal que o reagente anterior seja pouco agressivo e mais específico, e os extratores subsequentes sejam progressivamente mais enérgicos ou agressivos. Ao serem adicionados sucessivamente, esses reagentes químicos extraem sequencialmente os elementos associados às diversas frações da amostra (AMARAL SOBRINHO et al., 2009). Dessa forma, obtêm-se informações a respeito das frações químicas (quantidade de íon metálico extraída por um reagente específico), sendo as fases (espécie química que um reagente deve extrair) inferidas das primeiras. Tais métodos indicam, de acordo com o ambiente, as variações temporais e espaciais das frações, possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO et al., 1982, 2008).

Diferentes métodos de extração sequencial foram desenvolvidos nas três últimas décadas com o intuito de observar o comportamento e a forma específica dos elementos em diferentes matrizes, tais como: lodo de esgoto, solos e sedimentos. Muitos deles foram

adaptados, principalmente a partir dos métodos de McLAREN e CRAWFORD (1973), SHUMAN (1979) e TESSIER et al., (1979). Os dois métodos de extração sequencial mais utilizados dentre os principais métodos encontrados na literatura são os propostos por TESSIER et al., (1979) e pelo BCR (URE et al., 1993).

O método desenvolvido por TESSIER et al., (1979), foi criado para a determinação de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos, mas teve o seu uso estendido para solos contaminados. Apresenta as seguintes frações: trocável, ligada a carbonatos, óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e residual, sendo a fração trocável considerada a mais móvel e disponível e a fração residual considerada a menos móvel ou disponível (SASTRE et al., 2001). Varias modificações foram feitas a essa metodologia, sendo que a complexidade e o número de frações solubilizadas podem variar de acordo com o procedimento de extração sequencial adotado.

O método BCR propôs uma marcha com apenas quatro etapas, incluindo a fração solúvel, redutível, oxidável e residual, para minimizar os erros acumulados em muitas etapas, que podem chegar até nove (MILLER et al., 1986) e para padronizar os procedimentos, possibilitando comparações foi desenvolvido e é frequentemente empregado na determinação de metais em solos e sedimentos (MOSSOP e DAVIDSON, 2003; VAREJÃO et al., 2009).

Os procedimentos de extração sequencial não são padronizados e várias modificações são realizadas para adaptar as metodologias às condições particulares, bem como minimizar os principais problemas encontrados na extração sequencial.

2.5. Valores Orientadores de Referência de Qualidade do Solo a Nível Internacional

Para considerar que um determinado solo está livre de contaminação, faz-se necessário conhecer os teores do metal neste solo em condição natural, sem introdução antrópica. Este valor de referência é a base para a definição de Valores Orientadores de Qualidade do solo. Portanto, a determinação de teores naturais de metais em solos é essencial para a construção de uma legislação que sirva de base ao monitoramento e remediação de áreas contaminadas, e que seja adequada a realidade pedológica local. (BIONDI, 2010)

No âmbito mundial os Valores Orientadores ou de Referência de Qualidade (VRQ) para metais pesados em solos, são bastante heterogêneos.

Valores orientadores são valores pré-estabelecidos que permitem determinar a ausência de contaminação ou conhecer o nível desta em um solo. Em todo o mundo utilizam-se várias terminologias para este termo, estabelecendo-se, geralmente, faixas de valores indicativos das diferentes condições do metal nos solos. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos segundo CONAMA (2009). Estes valores orientadores apresentam as seguintes definições e tem a sua utilização como segue:

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

Estes valores são baseados na análise dos solos sob condição natural (sem nenhuma ou mínima interferência antrópica), e em análise de risco.

Os primeiros países a definir critérios para a determinação do nível de contaminação dos solos baseado em análise de risco foram os Estados Unidos e a Holanda, com estudos iniciados em 1989 e 1990, respectivamente. Posteriormente, diversos países da Europa como Alemanha, Suécia, Reino Unido, Itália e Espanha, definiram seus valores de prevenção e investigação.

No caso da Holanda o Ministério de Planejamento Territorial e Meio Ambiente (VROM, 1994) em atendimento da Lei de Proteção do Solo (*Soil Protection Act*) do governo federal holandês publicou em 1994 a proposta de valores de qualidade do solo e da água subterrânea. A característica principal dessa proposta é a criação de três valores distintos (STI (“*Streefwaarde*”- referência, “*Toetsingswaarde*” - alerta e “*Interventiewaarde*”- intervenção)) de qualidade para os compartimentos ambientais citados, ou seja:

Valor de referência (**S**): indica um nível de qualidade do solo e da água subterrânea que permite considerá-los “limpos”, considerando-se a sua utilização para qualquer finalidade.

- Valor de intervenção (**I**): indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. A ultrapassagem desse valor (média) em um volume de solo de 25 m³ ou em 100 m³ de água subterrânea, indica a necessidade de implementar na área avaliada, ações voltadas para a sua remediação.
- Valor de alerta (**T**): é um valor médio entre os dois primeiros S e I. Ele indica que já ocorreu uma alteração que diminuiu, ainda que pouco, as propriedades funcionais do solo, sendo necessária uma investigação detalhada na área para quantificação dessa alteração.

Para determinação dos valores de referência (S), no caso de compostos naturalmente presentes no solo (metais), foram empregadas relações empíricas, desenvolvidas em função do conteúdo de argila e matéria orgânica.

A Legislação Federal Alemã de Proteção do Solo (1999) entre outras exigências; estabeleceu três tipos de valores orientadores genéricos para solos de modo a evitar alterações prejudiciais a este meio:

valor gatilho (*trigger*), o qual quando excedido, requer uma investigação caso a caso, considerando os usos do solo mais relevantes, identificando se existe perigo ou contaminação no local;

valor de ação (*action*), o qual, se excedido, significa normalmente um sinal de que existe perigo ou contaminação, considerando os usos do solo mais relevantes, e medidas de controle são requeridas;

valor de precaução (*precautionary*), quando excedido, indica que há uma preocupação quanto a uma alteração da qualidade do solo, considerando-se também fatores geogênicos.

Apesar de estes países seguirem metodologias próprias, o princípio utilizado foi o mesmo: a avaliação de risco de exposição dos organismos aos efeitos tóxicos e carcinogênicos destes elementos (VÁZQUEZ & ANTA, 2009).

A primeira etapa para a determinação dos VRQs é a obtenção dos teores naturais, uma vez que a *International Organization for Standardization* (ISO 19258, 2005) recomenda que o *background* ambiental (VRQ) de uma substância ou metal no solo seja definido como um parâmetro da distribuição de frequência dos teores usualmente encontrados, ou seja, dos teores naturais destes elementos no solo (ZHAO, 2007).

Para o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade, diferentes metodologias analíticas e procedimentos estatísticos têm sido utilizados (YU et al., 2001; LOSKA & WIECHUMA., 2003; YONGMING et al., 2006; FADIGAS et al., 2006). Muito

embora os procedimentos para definição desses valores tenham sido diferentes, eles devem ser aplicáveis à estimativa de risco ambiental e à saúde humana.

Alguns grupos de pesquisa em todo o mundo tratam seus dados a partir de percentil (VISSER, 1990; CETESB, 2001, 2005; FADIGAS, 2006b), normalmente 90^o - 95^o percentil, ou seja, um ordenamento crescente dos dados é estabelecido, e consideram-se os 10 ou 5% dos valores superiores como anômalos, estabelecendo o valor que ocupa a posição indicada como referência de qualidade.

Outro critério utilizado é o do quartil superior, ou seja, 75^o percentil, onde existe a tentativa de normalizar a distribuição dos dados, pela exclusão dos 25% dos valores mais elevados, que são considerados anomalias (CETESB, 2001, 2005). Entretanto estas aplicações são apropriadas em casos onde ocorre uma avaliação de teores naturais partindo de uma amostragem aleatória (solotecas ou levantamentos exploratórios de uma região), onde a variabilidade está presente nos dados e precisa ser avaliada, não sendo adequada em um caso específico: onde se utiliza um conjunto de solos sabidamente distintos e que refletem a diversidade de uma região, como pela utilização de um conjunto de solos de referência.

Solos de referência são solos de elevada representatividade de uma região, do qual se dispõe uma grande quantidade de dados, permitindo que o conhecimento de suas propriedades e padrão seja aplicado para a compreensão e interpretação de solos com propriedades semelhantes (USDA, 2012).

Outra possibilidade seria a determinação dos teores em horizontes mais profundos, com menor possibilidade de contaminação, como o horizonte C, associado à aplicação de correção pela análise de elementos de referência (Al, Fe, Ti e Mn), mediante a observação da variação na concentração deste elemento como um indicativo da intensidade de atuação dos processos de gênese (TENG et al., 2002; ZHAO et al., 2007, TENG et al., 2009).

3. CAPÍTULO I

VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PESADOS PARA TIPOS DE SOLOS REPRESENTATIVOS DAS PRINCIPAIS REGIÕES AGRÍCOLAS DE CUBA

3.1. RESUMO

O primeiro passo para se definir os valores orientadores de qualidade de solo é a determinação dos teores naturais de metais pesados, os quais são importantes para elaborar legislações voltadas ao monitoramento e conservação de áreas potencialmente contaminadas. Em Cuba não se tem definidos os Valores de Referência de metais pesados que avaliem níveis de contaminação nos solos. Neste contexto, o objetivo deste capítulo foi determinar os valores de referência de qualidade de metais pesados para os mais representativos tipos de solo das províncias Mayabeque e Artemisa. Para tal, foram selecionados 11 tipos de solos, com mínima perturbação antrópica, e coletadas amostras de terra nas profundidades 0-20 cm e 20-40 cm. Para a determinação dos teores pseudototais foi utilizada a extração com água régia, conforme a ISO 11466, (1995). As leituras dos extratos foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica. As análises de correlação indicaram associações elevadas entre os teores de metais pseudototais (Ni, Cr, Fe, Mn, Cu e Zn) e biodisponíveis (Mn disponível, Fe disponível, Pb disponível, Cu disponível) com os teores de H+Al, argila, pH. As amostras de terra foram separadas em quatro grupos, de acordo com a análise de agrupamento, utilizando os critérios propostos por Milligan e Cooper, (1985). O Grupo 1, foi caracterizado pelas menores concentrações de Ni e Cr e intermediárias de Cu, Zn, Pb e Cd e foram incluídos neste grupo os solos Pardo con carbonato, Ferralítico Pardo rojizo, Ferralítico Rojo típico humificado, Ferralítico Amarillento, Gley Ferralítico amarillento, Húmico Carbonático e Fluvisol. O grupo 2, apresentava valores intermediários de Ni, Cr, Cu e Zn e menores de Pb e Cd e foi formado apenas pelo solo Pardo sin carbonato. No grupo 3, foram incluídos os solos Ferralítico Rojo típico e Ferralítico Rojo hidratado mostrando os teores mais elevados de Cu, Zn, Pb e Cd e intermediários de Ni e Cr. No grupo 4, aparece o solo Ferrítico com conteúdos muito elevados de Ni e Cr e os menores teores de Cu, Zn, Pb e Cd.

Palavras chave: Valores de Referência de Qualidade. Metais pesados. Teores naturais.

3.2. ABSTRACT

The first step to define the guiding values of soil quality is to determine the natural levels of heavy metals, which are important to develop legislation aimed at monitoring and conservation of potentially contaminated areas. Cuba has not defined the heavy metal reference values to assess contamination levels in soils. In this context, the objective of this chapter was to determine the quality reference values of heavy metals to the most representative soil types of Artemisa and Mayabeque provinces. To this end, we selected 11 soil types, with minimal human disturbance, and collected soil samples from depths of 0-20 cm and 20-40 cm. To determine the contents pseudototais was used extraction with aqua regia according to ISO 11466 (1995). The readings of extracts were carried out by atomic absorption spectrophotometry. Correlation analysis indicated high associations between the levels of pseudototais metals (Ni, Cr, Fe, Mn, Cu and Zn) and bioavailable (available Mn, Fe available, available Pb, Cu available) with H+Al contents, clay pH. The soil samples were separated into four groups according to the cluster analysis, using the criteria proposed by Milligan and Cooper (1985). Group 1 was characterized by lower concentrations of Ni and Cr and intermediate Cu, Zn, Pb and Cd and were included in this group the Brown soils with carbonate, Fersialitic soft Reddish Brown, Typical Red Ferralitichumified, Yellowish Gley Ferralitic, Humic carbonate and Fluvisol. Group 2 showed intermediate values Ni, Cr, Cu and Zn and less of Pb and Cd and was formed only by Brown ground without carbonate. In group 3, were included Typical Red Ferralitic and Hydrated Red Ferralitic soils showing the highest levels of Cu, Zn, Pb and Cd and intermediate Ni and Cr. In Group 4, it appears the soil Ferritic with very high contents of Ni and Cr and minor Cu, Zn, Pb and Cd.

Keywords: Trace elements. Soil contamination. Natural levels.

3.3. INTRODUÇÃO

O solo, como um dos recursos naturais mais importantes no ambiente, vem sofrendo uma crescente pressão decorrente das atividades humanas. Tal situação é preocupante, visto que esse recurso pode atuar como fonte de dispersão de contaminantes para água e via de introdução para a cadeia alimentar (De OLIVERA, 2011).

Na atualidade, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas objetivando conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema solo como chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais (BIONDI, 2010).

Os metais pesados caracterizam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, formando parte da constituição das rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxicidade exigem tratamento diferencial pelo fato de que alguns possuem essencialidade comprovada para plantas (Fe, Mn, Ni, Cu e Zn) e benefício (Co) (BIONDI et al., 2011).

Muitos metais são empregados em atividades industriais e de mineração, sendo, posteriormente, lançados no ambiente como resíduo destas atividades. Não se pode descartar o uso de agroquímicos como fonte antropogênica relevante de contaminação em solos agrícolas (NICHOLSON et al., 2003). Conseqüentemente, os teores destes metais em solos sob atividade antrópica, geralmente, são mais elevados que os encontrados naturalmente em solos (RAMOS, 2006).

Para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais e de sua variabilidade em solos, ou seja, do teor destes elementos em solos sem introdução via atividade antrópica.

A determinação dos valores naturais é o primeiro passo para a definição de valores orientadores, essencial para a construção de uma legislação voltada para o monitoramento e intervenção legal condizentes com a realidade local, evitando intervenções inadequadas que incorram em prejuízos financeiros e sociais (BAIZE & STERCKEMAN, 2001).

Em Cuba, devido à grande exploração dos recursos naturais, praticamente, não se encontra vegetação natural. Esta característica indica que os solos pertencentes ao território cubano também tenham sido bastante perturbados (CITMA – CIGEA, 2011).

As províncias de Mayabeque e Artemisa constituem o principal território agrícola do país onde são cultivados os alimentos fornecidos para a capital. Os solos dessas províncias são férteis e altamente cultivados. Esta situação adquire relevância nacional devido essas províncias possuírem as maiores produções agrícolas, densidade populacional e fontes de abastecimento de água mais importantes não somente para a capital Havana como também para a província vizinha Matanzas (FEBLES et al., 2005).

Em Cuba, ainda não se tem definidos os valores de referência de metais pesados que avaliem o nível de contaminação dos solos. Tendo em vista que os níveis naturais de metais pesados variam com o tipo de solo, não seria adequado compararmos os valores de referência de qualidade propostos por legislações de outros países. O trabalho visa obter, para os mais representativos tipos de solo das províncias Mayabeque e Artemisa, os valores de referência de qualidade de metais pesados.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

Na nova divisão político-administrativa, a antiga província de Havana foi subdividida em duas províncias denominadas Mayabeque e Artemisa, possuindo uma extensão de 3.732,73 km² e 4.004,27 km² representando cerca de 3,40% e 3,64% respectivamente, da área total de Cuba, sendo dividida cada uma em 11 municípios. Estão localizadas na zona ocidental da ilha de Cuba.

3.4.1. Caracterização da área e procedimento de amostragem

Inicialmente, foi realizada a identificação das áreas consideradas de baixa atividade antrópica nas duas províncias em estudo (Artemisa, Mayabeque), com o objetivo de evitar que houvesse uma superestimação dos teores naturais de metais pesados nos solos. As áreas selecionadas, conforme mencionado, apresentavam fragmentos florestais com solos em equilíbrio morfogênico.

Para a coleta de solos, foram escolhidos os seguintes municípios: Artemisa, San José de las Lajas, Santa Cruz del Norte, Madruga, Bejucal, Arroyo Naranjo (Managua), conforme apresentado na Figura 2.

Dessa forma, foram selecionados 11 tipos de solos mais representativos das províncias mencionadas, anteriormente, que se encontravam com mínima perturbação antrópica tendo, portanto os teores de metais próximos aos teores naturais. Os tipos de solo, litologia, superfície e classificação segundo a Nova Versão de Classificação de Solos em Cuba (INSTITUTO DE SUELO, 1999e a WRB 2007) estão apresentados na Tabela 4.

Dos solos coletados, os Ferralíticos (Ferralsol segundo WRB, 2007) correspondem a, aproximadamente, 80% do total, onde 70% são do tipo “Rojo” e seus subtipos (FEBLES, 2007).

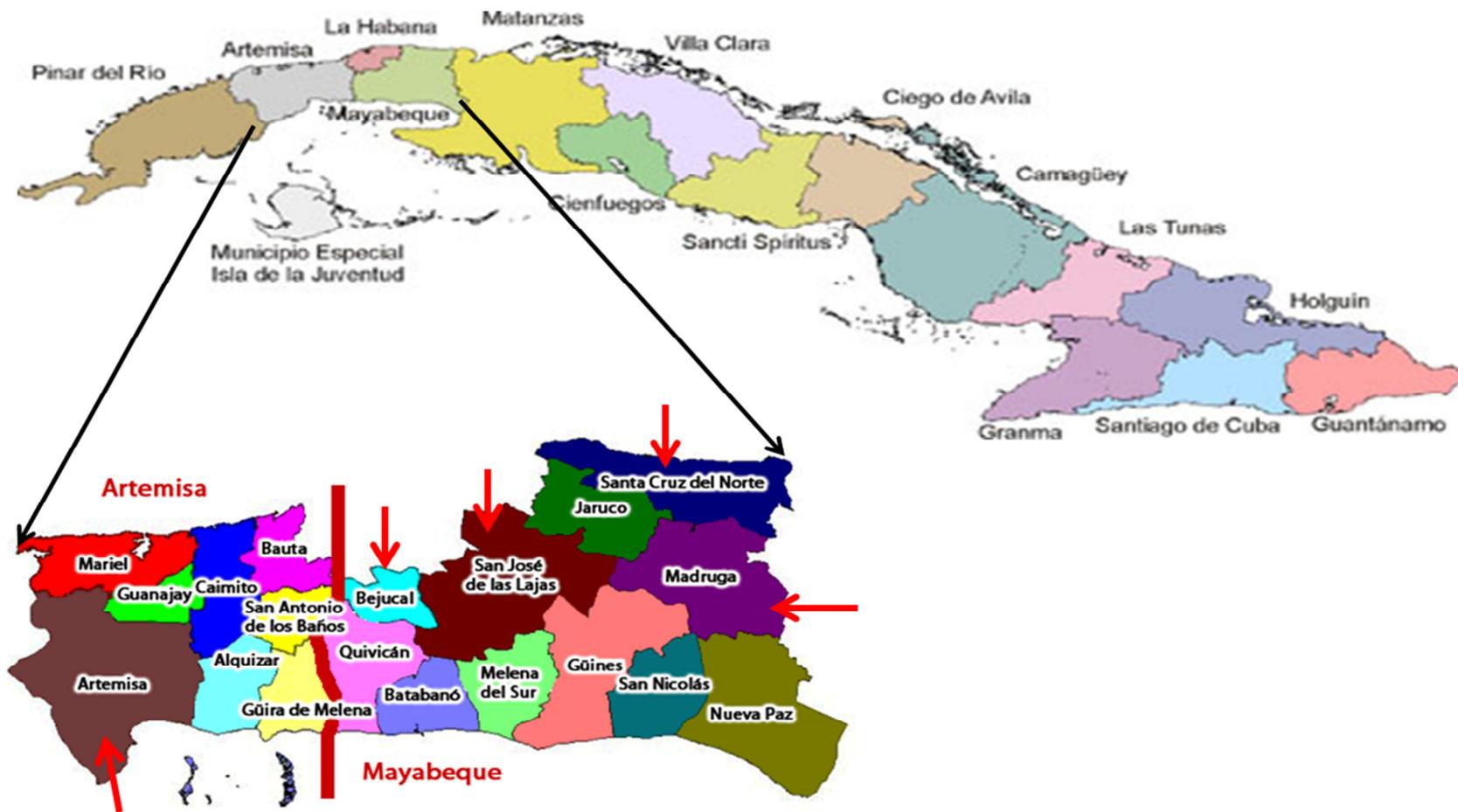


Figura 2. Localização geográfica das províncias de Mayabeque e Artemisa e municípios escolhidos na amostragem. Adaptado de ONE, 2013.

Tabela 4. Tipos de solos coletados e litologia dos mesmos.

Perfil	Tipo de solo.	Localização	Litologia	Superfície (km ²)	Área (%)	Word Reference Base (2007)	Nova Versão de Classificação (Instituto de Solo 1999)
1	Pardo con Carbonatos	23° 3' 23,74" 82° 12' 32,05"	Calcários brandos (calcário margoso)	1.561,30	24,20	Cambisol calcic	Agrupamento: Pardo sialítico Tipo: Pardo
2	Pardos sem Carbonatos	23° 8' 47,06" 81° 55' 5,60"					
3	Ferralítico Rojo típico humificado	22° 51' 23,78" 82° 48' 45,59"	Calcários duros, geralmente carvenosos	1.429,30	22,10	Ferralsol Rhodic-Humic	Ferralítico Rojo, húmico Ferralítico Rojo, típico Ferralítico Amarillento, Lixiviado, húmico e gléyico
4	Ferralítico Rojo hidratado	22° 95' 52,9" 82° 20' 80,5"	Calcários duros, geralmente carvenosos			Ferralsol Rhodic-Endostagnic	
5	Ferralítico Amarillento	22° 96' 95,5" 82° 35' 69,3"	Calcários duros geralmente carvenosos			Acrisol Chromic-Ferric	
6	Gley Ferralítico	22° 93' 17,0" 82° 11' 06,2"	Calcários duros, geralmente carvenosos			Gleysol Ferric	
7	Ferralítico Rojo Típico	22° 95' 62,8" 82° 20' 42,7"	Calcários duros, geralmente pouco cavernosos.	854,40	13,20	Cambisol Ferralic- Rhodic-Humic	Ferralítico Rojo, típico
8	Húmico Carbonático	23° 3' 38,69" 82° 11' 40,47"	Marga e Lutitas calcárias	489,90	7,60	Feozem Chernic	Húmico Típico Calcimórfico

Continua...

Continuação da **Tabela 4.**

Perfil	Tipo de solo.	Localização	Litologia	Superfície (km²)	Área (%)	Word Reference Base (2007)	Nova Versão de Classificação (Instituto de Solo 1999)
9	Aluvial	22° 93' 37,4" 82° 38' 08,3"	Depósitos aluviais	141,80	2,20	Fluvisol Haplic	Fluvisol
10	Fersialítico Pardo rojizo mullido	22° 95' 99,6" 82° 18' 54,2"	Variada (calcários, serpentinitas)	183,70	2,80	Cambisol Chromic Humic	Fersialítico Pardo rojizo mullido
11	Ferrítico escuro típico humificado	22° 91' 89,2" 81° 85' 30,2"	Rochas básicas e ultrabásicas	1,40	0,02	Ferralsol Rhodic- Ferric Humic	Ferrítico Rojo escuro húmico

3.4.2. Análise e caracterização das amostras de solos

Foram coletadas amostras de terra correspondentes aos 11 tipos de solos selecionados em duas profundidades (0-20 e 20- 40 cm). Após, as amostras de terra foram secas à sombra, peneiradas em tamiz de malha de 2 mm (nº 10 ABNT) e homogeneizadas, obtendo-se a terra fina seca ao ar. As amostras preparadas foram transferidas para o laboratório de Química e Poluição de Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) para caracterização química e física (granulometria).

Conforme procedimento analítico adotada por DONAGEMMA et al.,(2011), foram determinados os teores trocáveis de Ca, Mg, Al, Na, K, teor de C, pH em H₂O (1: 2,5), H+Al, e calculada a CTC e V%.

3.4.3. Determinação dos teores de metais pesados nos solos

Para determinação dos teores pseudototais de metais pesados, as amostras foram trituradas em almofariz de ágata e peneiradas, utilizando-se uma peneira de malha de nylon, com abertura de 210 µm e submetidas à extração com água régia (ISO 11466, 1995).

A extração com água régia consistiu em pesar 1 g de amostra de solo (com três repetições analíticas por amostras) em tubo de ensaio tipo Pyrex onde foram adicionados 10 cm³ de água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico, 1:3) e mantido à temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, o tubo foi colocado em bloco digestor a 130 °C durante 2 horas sob condições de refluxo. A suspensão obtida foi então diluída a 50 ml de ácido clorídrico 20%, filtrada e armazenado em frascos de polietileno a 4 °C.

Os extratos resultantes foram analisados para determinação das concentrações de metais pesados por espectrofotometria de absorção atômica com chama em aparelho VARIAN-55B com LD (mg kg⁻¹) de 0,25 para Cd, 0,10 para Pb e 0,20 para Zn, e LQ (mg kg⁻¹) de 0,5 para Cd, 0,5 para Pb e 0,7 para Zn. Para o controle de qualidade da análise foi avaliado as taxas de recuperação dos elementos em amostra certificada NIST SEM 2709^a, San Joaquin Soil que foram consideradas adequadas (Zn: 103 ± 28mg kg⁻¹; Cd: 0,371 ± 0,002; Pb: 17,3 ± 0,1; Mn: 529 ± 18 mg kg⁻¹; Fe: 3,36 ± 0,07%).

3.4.4. Determinação dos teores biodisponíveis de metais pesados nos solos

Os teores biodisponíveis de metais pesados nos solos foram determinados com solução de ácido acético (CH₃COH; 0,11 mol L⁻¹).

Foi adicionado 40 ml da solução (0,11mol L⁻¹) de ácido acético sobre 1 grama de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon e agitados em agitador de mesa horizontal por 20 horas. Após agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm. A fase líquida (sobrenadante) foi retirada e colocada em recipiente de 50 ml e à fase sólida retida no tubo foi lavada com água destilada e adicionada ao recipiente contendo a fase líquida até completar o volume.

Após a obtenção do extrato foram determinadas as concentrações de cobre (Cu), chumbo (Pb), cromo (Cr), cádmio (Cd), zinco (Zn), níquel (Ni), ferro (Fe), e manganês (Mn), por espectrofotometria de absorção atômica com chama em aparelho VARIAN-55B.

3.4.5. Análises estatísticas

A análise estatística descritiva dos teores de metais foi realizada por parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão e coeficiente de variação) através da planilha de cálculo do Microsoft® Office Excel®. A

determinação dos coeficientes de correlação de Pearson foi realizada no programa computacional SAS (2010), considerando um nível de significância estatística de 1% de probabilidade.

Para a identificação da estrutura de semelhança entre os diferentes tipos de solos, com base nos teores pseudototais de Cu, Zn, Ni, Cr, Cd y Pb e nas profundidades de 0 – 20 cm e 20 – 40 cm, foram submetidas ao método de agrupamento Ligação Simples a partir da distância euclidiana (SAS, 2010). O ponto de corte do dendograma foi realizado de acordo com os critérios de MILLIGAN Y COOPER (1985), que consideram um ponto de corte de 1,25 vezes o desvio padrão das diferenças entre as distâncias de ligação.

Para avaliar as interrelações existentes entre as variáveis estudadas, os dados foram submetidos a uma análise de correlação de Spearman (SAS, 2010). Posteriormente, a matriz de correlação foi organizada numa matriz de cores em escala com intervalos iguais.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Caracterização dos atributos químicos do solo

Os resultados da caracterização dos atributos químicos das 22 amostras de terra estão apresentados na Tabela 5.

Observa-se que o pH variou de 5,49 a 8,0 (Tabela 5), porém a maioria dos solos são considerados ligeiramente alcalinos (pH: 7,6 -8,0) (MARTIN, 2010). Os valores de pH mais alcalinos nesses tipos de solo, estão possivelmente, associados a uma litologia que se encontra sustentada por rochas carbonatadas ou outros materiais carbonáticos com diferentes graus de impurezas (FEBLES, 2007). O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos, sendo estes mais móveis em condições de pH mais baixo ou seja, em ambientes de maior acidez (RIEUWERTS et al., 2006). A partir dos valores de pH analisados, os solos em estudo parecem não favorecer o aumento do potencial de lixiviação dos metais.

Verifica-se que teores de carbono orgânico (Corg) nos solos deste estudo variam de 0,84 a 4,62%, e onde 54,5% das amostras apresentaram teores de Corg variando entre 3,1 e 5% considerados valores médios, e 45,45% com teores superiores a 5% que são considerados altos. O conteúdo de matéria orgânica variou entre 1,46 e 7,96, mas na maioria classificado como mediano (3,1 – 5%). Os teores observados de carbono orgânico de médio a alto demonstram que estes solos, de uma maneira geral, encontram-se em uma condição muito próxima da natural, i.e, com baixa atividade antrópica (SOBRINHO et al. 2013).

Os teores de P e K variaram de 1 a 322 e de 1 a 50mg/dm³, sendo que as médias foram 46,81 e 8,45 mg/dm³, respectivamente. Os valores médios de Ca, Mg, Al, H+Al e Na foram de: 23,7; 5,2; 0,02; 2,60 e 0,024cmolc/dm⁻³. A capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (valor T), variou de 8,88 a 59,40 cmolc/dm⁻³, porém na maioria dos solos foi mediana (20,0 - 29,9 cmolc/dm⁻³).

Tabela 5. Resultados da análise química das amostras de solo em duas profundidades.

Prof. ⁽¹⁾ (cm)	pH	Complexo Sortivo								V ⁽⁴⁾	m ⁽⁵⁾	n ⁽⁶⁾	Corg ⁽⁷⁾	M.O ⁽⁸⁾	P ^(*)	K ^(*)
		Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	H+Al	Al ³⁺	S ⁽²⁾	T ⁽³⁾							
Cmol _c / dm ³								%			mg/L					
Ferrítico																
0-20	6,0	0,011	6,3	15,5	0,02	6,4	0	21,74	28,18	77	0	0	3,54	6,11	1	6
20-40	5,5	0,011	4,1	10,7	0,01	6,8	0	14,79	21,63	68	0	0	2,51	4,32	2	3
Fersialítico Pardo Rojizo																
0-20	7,8	0,017	56,4	3,0	0,02	0,3	0	59,40	59,73	99	0	0	1,76	3,04	11	7
20-40	7,8	0,021	53,3	2,1	0,01	0,3	0	55,35	55,68	99	0	0	0,95	1,64	13	4
Ferralítico Rojo Típico Humificado																
0-20	6,8	0,012	15,8	2,7	0,02	3,1	0	18,44	21,57	86	0	0	3,67	6,33	6	6
20-40	6,9	0,009	12,9	0,2	0,01	2,8	0	13,13	15,91	83	0	0	1,40	2,41	2	3
Ferralítico Rojo Típico																
0-20	6,4	0,014	11,1	2,8	0,02	5,5	0	13,90	19,37	72	0	0	2,44	4,20	10	6
20-40	6,6	0,007	8,0	0,9	0,00	4,9	0	8,88	13,79	64	0	0	1,34	2,31	5	1
Ferralítico Rojo Hidratado																
0-20	6,4	0,101	20,7	2,7	0,05	5,1	0	23,52	28,58	82	0	0	3,02	5,21	278	21
20-40	6,5	0,012	18,6	0,8	0,01	4,0	0	19,34	23,36	83	0	0	1,77	3,05	126	3

Continua...

Continuação da **Tabela 5.**

Prof. ⁽¹⁾ (cm)	pH	Complexo Sortivo								V ⁽⁴⁾	m ⁽⁵⁾	n ⁽⁶⁾	Corg ⁽⁷⁾	M.O ⁽⁸⁾	P ^(*)	K ^(*)
		Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	H+Al	Al ³⁺	S ⁽²⁾	T ⁽³⁾							
Cmol _c / dm ³								%		mg/L						
Ferralítico Amarillento																
0-20	7,8	0,017	14,9	1,2	0,01	0,2	0	16,14	16,33	99	0	0	1,77	3,05	13	4
20-40	8,0	0,017	12,3	1,1	0,01	0,2	0	13,39	13,55	99	0	0	0,84	1,46	3	2
Pardo sin Carbonatos																
0-20	7,3	0,086	12,8	19,9	0,04	2,2	0	32,74	34,97	94	0	0	3,2	5,51	3	15
20-40	7,3	0,019	15,6	24,8	0,13	1,5	0	40,51	40,51	97	0	0	1,7	3,28	5	50
Pardo Con Carbonatos																
0-20	8,0	0,018	32,2	2,1	0,02	0,6	0	34,25	34,85	98	0	0	2,57	4,44	5	7
20-40	7,8	0,022	42,2	1,7	0,01	0,0	0	43,90	43,92	100	0	0	1,63	2,81	4	5

3.5.2. Análise descritiva dos teores naturais de metais no solo

Os valores pseudototais médios, mediana, valores mínimos e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação dos teores naturais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn encontrados nos solos de referência, estão apresentados na tabela 6.

Verifica-se que Cr e Ni apresentaram os maiores coeficientes de variação (CV), de 230,12% e 179,59% respectivamente; o Cd e Zn apresentaram CV elevados, de 76,48% e 82,11% respectivamente e o menor CV foi observado para o Pb, seguido do Cu e Mn. Os metais, provavelmente, apresentam distribuição normal, devido à mediana se aproximar da média. Os valores mínimos obtidos de Fe, Mn, Cd, Cu, Pb e Zn foram 5761,06; 171,76; 1,84; 28,75; 32,63 e 63,44 mg kg⁻¹, e os valores máximos 134099,4; 4763,09; 12; 149,75; 70 e 473,46 mg kg⁻¹, respectivamente. Estes resultados discrepantes são esperados, haja vista que a distribuição de metais no solo, sob condições naturais, é aleatória (PAYE, 2008) e influenciada por vários fatores como a composição do material de origem, fatores de formação do solo e características físicas e químicas do solo, como foi exposto na revisão de literatura.

Tabela 6. Teores naturais médios, mediana, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação de Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos.

	Média ¹	Mediana ¹	Mínimo ¹	Máximo ¹	Desvio Padrão ¹	CV ¹
	mg kg ⁻¹					%
Fe	44497,38	44017,94	5761,06	134099,4	32639,03	72,61
Mn	1906,75	1822,92	171,76	4763,09	1165,68	61,13
Cd	4,38	2,865	1,84	12	3,35	76,48
Cu	75,86	67,37	28,75	149,75	37,81	49,84
Pb	46,73	44,92	32,63	70	10,98	23,49
Zn	175,33	119,245	63,44	473,46	143,97	82,11
Ni	484,72	91,965	39,2	3198	870,55	179,59
Cr	581,62	89,115	23,38	4998,28	1338,44	230,12

¹Total de 22 amostras, sendo 11 pontos coletados nas profundidades 0-20 e 20-40 cm.

3.5.3. Classificação dos solos em grupos

Os solos estudados das províncias de Mayabeque e Artemisa aportam, de uma maneira geral, à formação de quatro grupos (Figura 3), de acordo com os critérios propostos por MILLIGAN Y COOPER (1985).

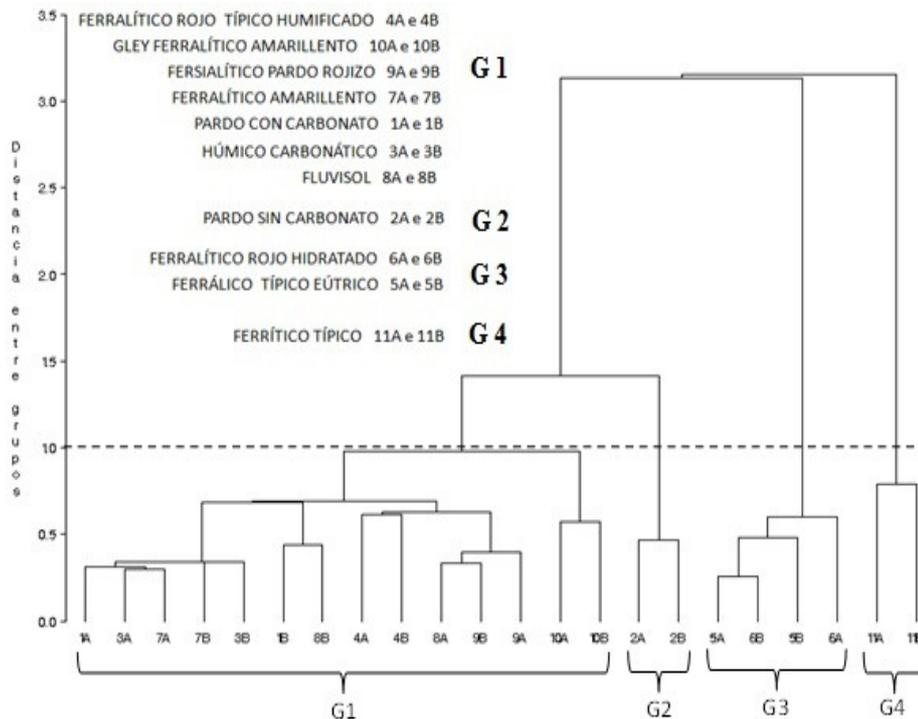


Figura 3. Dendograma formado pelo método de Ligação Simples nas 22 amostras de camadas superficial e subsuperficial dos solos.

No grupo 1 (G1), foram incluídos os seguintes tipos de solos: Pardo con carbonato (sob calcário margoso), Fersialítico Pardo rojizo (sobre calcário duro fragmentado), Ferralítico Rojo típico humificado (sob calcário), Ferralítico Amarillento (sob calcário duro fragmentado), Gley Ferralítico amarillento (sob elúvios de calcário), Húmico Carbonático (sob calcário margoso), Fluvisol (sob sedimentos). Este grupo apresenta os valores de metais intermediários entre os demais grupos (Tabela 7) e corresponde a maior parte da área geográfica de ambas as províncias estudadas.

Embora o grupo 1 tenha os teores médios de metais, em relação aos outros três grupos, estes são mais elevados, que os valores considerados normais em outros países (Tabela 7), de acordo com estudos realizados por KABATA-PENDIAS e PENDIAS, (1984); CETESB (2005); FADIGAS et al., (2006) e BALLESTA et al., (2010).

O grupo 2 (G2) está formado pelas amostras do solo Pardo sin carbonato (2A e 2B). A principal diferença com relação ao grupo 1 está relacionada ao conteúdo mais elevado de Ni e Cr que estão acima das médias observadas para os grupos 1 e 3, entretanto as concentrações de Cu, Zn, Cd e Pb resultam semelhantes. Contudo, os valores de Ni e Cr das amostras do grupo 2 não foram, suficientemente, elevados para ser incluídos no grupo 4 (Tabela 7).

Tabela 7. Teores médios e \pm desvio padrão do conteúdo de MP nos quatro grupos de solos formados pela análise de agrupamento.

Grupos	Ni		Cr		Cu		Zn		Pb		Cd	
	mg kg ⁻¹											
G1	68	± 43	78	± 37	63	± 28	114	± 48	44	$\pm 5,2$	3,1	$\pm 1,1$
G2	676	± 79	1259	± 87	68	$\pm 6,6$	121	$\pm 2,5$	36	$\pm 2,8$	2,0	$\pm 0,1$
G3	292	± 12	290	± 32	138	$\pm 8,5$	462	± 11	67	$\pm 2,2$	10,9	$\pm 0,8$
G4	4663	± 474	2944	± 359	48	$\pm 1,4$	83	$\pm 6,8$	37	$\pm 1,0$	2,2	$\pm 0,2$
Cetesb (2005)	13		40		35		60		17		0,5	
Fadigas et al. (2006)	5 - 35		19 - 65		2 - 119		6 - 79		3 - 40		0,3 - 1,5	
Ballesta et al., (2010)	42,6		113,4		27,0		86,5		44,2		4,4	
Kabata-Pendias y Pendias (1984)	0,2 - 660		1,4 - 1384		1 - 323		3,5 - 622		1,5 - 189		0,01 - 2,53	

No grupo 3 (G3), foram incluídas as amostras dos solos Ferrálico Típico eútrico e Ferrálico Rojo hidratado. Este grupo apresenta os teores mais elevados de Cu, Zn, Cd e Pb em relação aos demais solos dos outros grupos. Neste grupo, os teores de Cd e Zn mostraram-se muito superiores aos valores normais encontrados em condições naturais verificadas por diversos pesquisadores (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984; CETESB, 2005; FADIGAS et al., 2006 e BALLESTA et al., 2010).

Entretanto, valores semelhantes foram reportados em solos da Alemanha (UTERMANN et al., 2006) sob vegetação de floresta, com teores máximos de Zn variando entre 534 e 3628 mg kg⁻¹ e de Cd entre 3,0 e 15,9 mg kg⁻¹ para solos formados a partir de sedimentos aluviais e rochas calcárias, respectivamente.

O grupo 4 (G4) é constituído pelas amostras do solo Ferrítico típico sobre serpentinita. Este grupo apresenta os conteúdos mais elevados de Cr e Ni.

Geralmente, as rochas ultra básicas como a serpentinita apresentam teores de Cr e Ni muito elevados (FACCHINELLI et al., 2001), os solos oriundos desse substrato podem apresentar, naturalmente, teores mais elevados desses elementos. FACCHINELLI et al., (2001), aplicando uma análise de componentes principais em dados sobre concentração de metais pesados, tipos de solo e seus respectivos materiais de origem, na Itália, observaram uma alta relação entre os teores de Cr, Ni e Co nos solos oriundos de rochas serpentinitas.

Os solos Ferríticos são caracterizados por apresentar um grau mais avançado de intemperismo dentre os solos de Cuba e os maiores teores de óxidos na fração argila (HERNANDEZ et al., 1999). Os óxidos de Fe e Mn nas frações do solo proporcionam elevada adsorção e oclusão de MP (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Os elevados valores de Ni e Cr observados no Grupo 4 estão muito acima dos valores encontrados na literatura internacional nos solos em condições naturais. Levantamentos realizados em 13 países da Comunidade Européia (UTERMANN et al., 2006) relatam também valores muito elevados em quatro regiões agrícolas sob rochas calcárias da República da Eslováquia, onde foram encontrados valores máximos de Ni e Cr de 2066 e 6096 mg kg⁻¹, respectivamente.

Em Cuba, levantamentos obtidos por BARÓ (2011) indicam anormalidades nos teores de Ni e Cr com concentrações mais elevadas dos que são aqui apresentadas.

3.5.4. Análise de correlação dos metais pesados nos solos

O conjunto de dados apresentou duas estruturas de elevada correlação, essas estruturas podem ser interpretadas como fatores governantes do solo sob o comportamento dessas variáveis.

A estrutura de correlação entre os metais pseudototais, metais biodisponíveis e as propriedades químicas pode ser identificada na Figura 4 pelos contrastes de cores. Cores que tendem ao vermelho e preto expressam uma correlação positiva elevada e cor verde ou preto mais claro correlação negativa elevada.

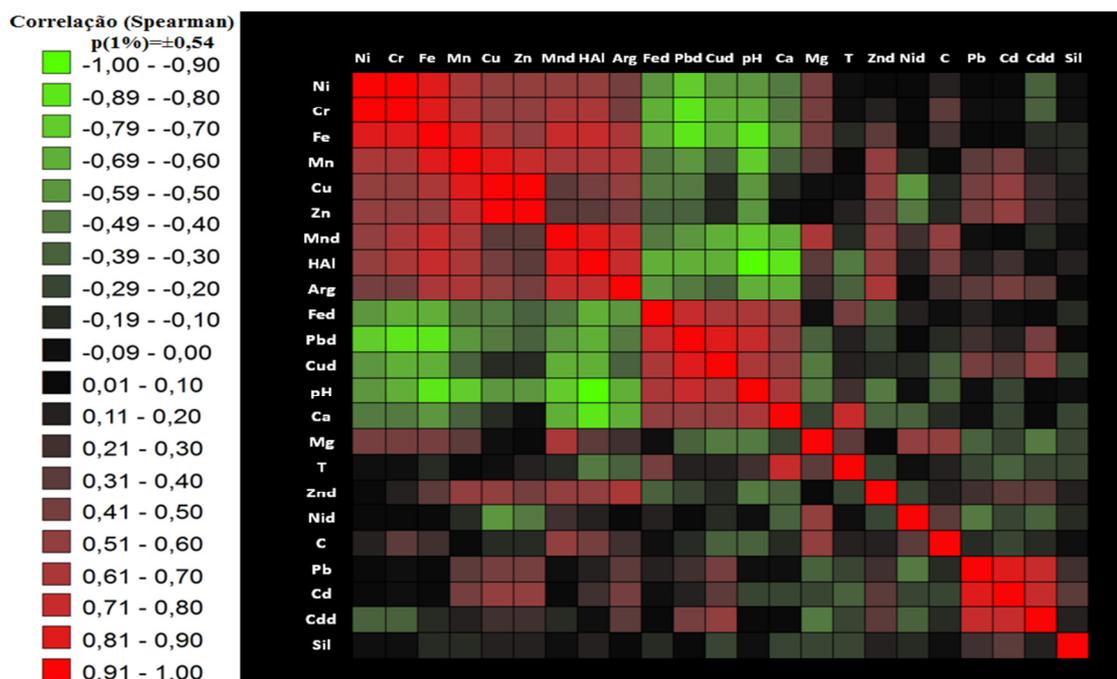


Figura 4. Matriz de correlação de Spearman em 22 amostras nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm nos solos em estudo. Correlação significativa ao 1% igual a $\pm 0,54$.

A primeira estrutura compreende as variáveis MP pseudototais (Ni, Cr, Fe, Mn, Cu e Zn), Mn disponível (Mnd), H+Al, argila, Fe disponível (Fed), Pb disponível (Pbd), Cu disponível (Cud), pH e Ca (Figura 4). O fato de estas variáveis estarem associadas à formação pedológica, como H+Al, Argila, pH e Ca, e intimamente relacionadas com os teores de metais (totais e disponíveis), indica uma ocorrência natural desses metais pesados no solo. Esta estrutura corrobora os resultados obtidos por FADIGAS et al., (2006) e (2010) para solos representativos de Brasil.

A segunda estrutura contrasta com as variáveis Pb e Cd pseudototais e o Cd disponível. O isolamento das variáveis Pb e Cd nesta estrutura pode ser indicativo de uma contaminação antrópica ou natural, que promove uma ruptura da manutenção das proporções destes elementos com os outros. A ocorrência de formações geológicas favoráveis a concentrações de alguns metais pesados em condições pontuais são exemplo que poderiam justificar este fenômeno.

Esta estrutura parece estar associada a um evento de natureza pedogeológica, pois as altas concentrações de Cd pseudototal e Cd disponível estão relacionados com os solos do grupo 3, o que está limitado para o solo Ferrálico eútrico típico e Ferralítico Rojo hidratado.

Trabalhos realizados por PATRAA et al., (2008), comparando áreas que sofreram contaminação antrópica com áreas não contaminadas, demonstram a influência dos ambientes nos quais o gado é manejado e os teores de Cd e Pb no leite, sendo superiores em áreas que sofreram contaminação antrópica. Pesquisas na área de pastagem contaminadas naturalmente em regiões com predomínio dos solos do grupo 3 devem ser prioridade para um melhor entendimento do risco de transferência dos metais pesados, principalmente o Cd, através da pastagem e água para os animais e para o leite, assim como para o homem.

3.6. CONCLUSÕES

- A separação das amostras em quatro grupos expressou melhor a variabilidade existente nos solos das províncias Mayabeque e Artemisa;
- O Grupo 1 (G1) apresentou os teores intermediários de metais, incluindo os solos que abarcam a maior parte geográfica das províncias de Mayabaque e Artemisa.
- O Grupo 2 (G2) apresentou teores mais elevados de Ni e Cr, que estão acima dos teores dos grupos 1 e 3, se inclui neste grupo o solo Pardo sin carbonato.
- O Grupo 3 (G3) apresentou os maiores teores de Cu, Zn, Cd e Pb incluindo os solos Ferrálico Típico eútrico e Ferralítico Rojo hidratado;
- O Grupo 4 (G4) apresentou os maiores teores de Ni e Cr; incluindo o solo Ferrítico típico sobre serpentinita;
- O conjunto de dados apresentou duas estruturas de elevada correlação, a primeira intimamente relacionada com os teores de metais (pseudototais e disponíveis) e as variáveis H+Al, argila, pH e Ca e a segunda estrutura entre os conteúdos pseudototais de Pb e Cd e o Cd disponível;
- O uso de técnicas multivariadas se mostrou uma ferramenta adequada e promissora para a obtenção de valores de referência.

4. CAPÍTULO II

DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DOS METAIS PESADOS PARA TIPOS DE SOLOS REPRESENTATIVOS DAS PRINCIPAIS REGIÕES AGRÍCOLAS DE CUBA

4.1. RESUMO

A especiação de metais pesados na fase sólida tem sido estudada para compreender a dinâmica destes nos compartimentos do meio ambiente e nas transformações biológicas. A técnica de extração sequencial é considerada bastante adequada para estudos ambientais, permitindo o fracionamento nas distintas formas químicas, e possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento. Neste contexto, o objetivo deste capítulo é avaliar, mediante extração sequencial, o potencial, em condições naturais, de biodisponibilidade e mobilidade dos metais pesados (Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn) e caracterizar os atributos do solo que mais influenciam na distribuição desses metais nas diferentes frações químicas. Para tal, foram coletadas amostras de terra em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm), de 11 tipos de solos mais representativos das províncias de Artemisa e Mayabeque, Cuba. O fracionamento geoquímico foi realizado conforme o método BCR (Community Bureau of Reference), onde se avaliou a distribuição dos metais pesados em quatro frações químicas; F1: fração ácido solúvel; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável e F4: fração residual. Posteriormente foram analisadas as interações entre os atributos de solo e os metais pesados através de análises de componentes principais (ACP). Os resultados indicaram que os metais pesados Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn, nos 11 tipos de solos, tiveram uma elevada associação com a fração residual (F4), principalmente, nos solos com teores mais elevados de Fe. Verificou-se uma baixa associação com as frações mais lábeis F1 e F2 demonstrando a origem litogênica dos mesmos. O Pb e o Cd tiveram percentuais consideráveis na fração F1, em todos os solos exceto no Ferrítico, estando fortemente associada aos valores mais elevados de pH e cálcio trocável. As associações dos metais na fração F2 não foram expressivas nos solos e estiveram associadas ao teor de Mn. Na fração F3, o Cu e Ni foram os metais que apresentaram maior interação em todos os solos. Os atributos químicos que mais influenciaram na especiação dos metais nos solos foram pH, Ca, Fe, Mn, H+Al e Mg.

Palavras chave: Fracionamento geoquímico. Disponibilidade. Método BCR.

4.2. ABSTRACT

Speciation of heavy metals in the solid phase has been studied to understand the dynamics of the environment in these compartments and biological transformations. The sequential extraction technique is considered quite appropriate for environmental studies, allowing fractionation in different chemical forms, and enabling the evaluation of the toxic potential of each element. In this context, the aim of this chapter is to evaluate, by sequential extraction, the potential in natural conditions, bioavailability and mobility of heavy metals (Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe and Mn) and characterize the attributes of soil that influence the distribution of metals in various chemical fractions. For this purpose, soil samples were collected from two depths (0-20 and 20-40 cm) of 11 types the most representative soils of the provinces of Artemisa and Mayabeque, Cuba. The geochemical fractionation was performed according to the BCR (Community Bureau of Reference), which evaluated the distribution of heavy metals in four chemical fractions; F1: soluble fraction acid; F2: reducible fraction; F3 and F4 oxidizable fraction: residual fraction. Subsequently analyzed the interactions between soil attributes and heavy metals by principal component analysis (PCA). The results indicated that the heavy metals Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe and Mn in 11 soil types, had a strong association with the residual fraction (F4), especially in soils with higher levels of Fe. There was a low association with the most labile fractions F1 and F2 lithogenic demonstrating the origin of the Pb and Cd had considerable percentage in the F1 fraction in all soils except in Ferritic and is strongly associated with higher levels of pH and exchangeable calcium. The associations of metals in the F2 fraction were not significant in soils and were associated with the Mn content. F3 fraction, Cu and Ni were the metals that presented the greatest interaction in all soils. Chemical attributes that most influenced the speciation of metals in soils were pH, Ca, Fe, Mn, H + Al and Mg.

Keywords: Geochemical fractionation. Availability. BCR method.

4.3. INTRODUÇÃO

A incorporação de metais pesados no ambiente proveniente de atividades antropogênicas diversas, como a agricultura; a indústria; a mineração, a siderurgia e a metalurgia, dentre outras, tem provocado efeitos danosos aos diversos ecossistemas naturais e a própria vida humana. Tais poluentes, frequentemente, contaminam cursos d'água, águas subsuperficiais, solos, ar e, por consequência, afetam a cadeia alimentar nos seus mais diversos níveis tróficos (DOBROVOL'SKII, 1997).

Investigações relativas aos metais pesados presentes nos solos e sedimentos têm aumentado nos últimos anos. Anteriormente, estes compartimentos do meio ambiente eram apenas mencionados como reservatório de espécies químicas neles depositados, entretanto, agora, são considerados como compartimentos ativos que desempenham um papel fundamental na redistribuição dessas espécies ao meio ambiente aquático e terrestre (MALANDRINO et al., 2009, ALAGARSAMY, 2009)

O conhecimento das formas químicas dos metais pesados permite avaliar o potencial de biodisponibilidade e a mobilidade desses metais e seus riscos ao ambiente (BIRD et al., 2005). Esses elementos podem expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, pela biodisponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da possibilidade de transferência para a cadeia alimentar por meio de plantas ou pela contaminação das águas superficiais e subsuperficiais.

Admite-se que a determinação das concentrações totais de metais em solos e sedimentos não seja suficiente para prever a capacidade de mobilização de estes elementos e sua ação fitotóxica (GUILHERME, et al., 2005).

Na ausência de influência antropogênica, metais pesados em solos e sedimentos estão associados, principalmente, com silicatos nos minerais primários, e, portanto, têm mobilidade e biodisponibilidade reduzida. Os elementos químicos introduzidos a partir de atividade humana mostram, em geral, uma maior mobilidade, e estão associados com outras formas químicas, tais como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (HELTAI et al., 2005).

A especiação de metais pesados na fase sólida tem sido estudada na literatura para compreender a dinâmica destes metais nos compartimentos do meio ambiente e nas transformações biológicas (TESSIER et al., 1979; ALLOWAY, 1990). A técnica de extração sequencial é considerada bastante adequada para estudos ambientais, permitindo o fracionamento nas distintas frações químicas, e possibilitando a avaliação do potencial tóxico de cada elemento (SPOSITO et al., 1982; CHANG et al., 1992). Em geral, os procedimentos adotados em diferentes métodos de extração sequencial simulam o potencial de mobilização e retenção dessas espécies no ambiente natural, utilizando as mudanças nas condições ambientais tais como o pH, potencial redox e a degradação da matéria orgânica (RAURET, 1998).

Em Cuba, pesquisas estão sendo desenvolvidas relacionando os problemas de contaminação de solos com metais pesados. Essas pesquisas ainda são consideradas insuficientes, destacando-se os estudos realizados por MUÑIZ, et. al., (2000, 2001, 2006), onde verificaram que muitos dos solos agrícolas de Cuba apresentam níveis de contaminação que não chegam a ser tóxicos para as plantas. Entretanto, estudos de especiação na fase sólida não têm sido realizados para inferir o comportamento desses metais no solo.

Dessa forma, o objetivo deste capítulo é avaliar nos tipos de solos mais representativos da principal região agrícola de Cuba, mediante extração sequencial, o potencial, em condições naturais, de biodisponibilidade e mobilidade dos metais pesados e também caracterizar os atributos do solo que mais influenciam na distribuição dos metais nas diferentes frações químicas.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1. Seleção dos solos

Foram coletadas amostras de terra em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm), de 11 tipos dos solos mais representativos das províncias de Artemisa e Mayabeque conforme mencionado anteriormente, no Capítulo 1; (Tabela 4).

4.4.2. Análises de solo

As amostras foram processadas no laboratório de Química e Poluição de Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Foram realizadas análises químicas e físicas (granulométrica). Foram determinados os teores trocáveis de Ca, Mg, Al, Na, K, teor de C, pH em H₂O (1: 2,5), H+Al, a CTC e V% conforme procedimento analítico adotado por DONAGEMMA et al., (2011), como apresentado na Tabela 5 no Capítulo I.

4.4.3. Fracionamento geoquímico dos metais pesados

Foi realizado o fracionamento geoquímico (extração sequencial) conforme preconizado pelo método BCR (Community Bureau of Reference) desenvolvido por URE et al., (1993), utilizado no trabalho de SAHUQUILLO et al. (1999). Este método avalia a distribuição de metais pesados em quatro formas químicas que serão descritas a seguir: [F1]-Fração ácido solúvel; [F2]-Fração reduzível (ligada aos óxidos de manganês e Ferro amorfo); [F3]-Fração oxidável (ligada à matéria orgânica e sulfetos) e Fração residual [F4]- (obtida por diferença onde: $F4 = \text{Pseudototal} - (F1 + F2 + F3)$).

Os procedimentos adotados na determinação das frações geoquímicas são, operacionalmente, definidos como segue na Tabela 8.

As amostras branco, sem a adição do solo, foram realizadas através dos procedimentos completos, para cada etapa das análises, com os mesmos reagentes e em 3 repetições.

Após a obtenção dos extratos de cada etapa foram determinadas as concentrações de cobre (Cu), chumbo (Pb), cromo (Cr), cádmio (Cd), zinco (Zn), níquel (Ni), ferro (Fe) e manganês (Mn), por espectrofotometria de absorção atômica com chama em aparelho VARIAN-55B.

A última etapa (F4- digestão pseudototal) foi determinada de acordo com a ISO 11466 (1995).

Os teores pseudototais de Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn para os 11 tipos de solo são apresentados na Tabela 9.

Tabela 8. Procedimento de extração sequencial pelo método BCR, reagentes usados em cada etapa e formas químicas extraídas.

Etapa de extração	Reagentes	Fração	Formas químicas extraídas
F1	Ácido acético CH ₃ COH (0,11 mol l ⁻¹)	Ácido Solúvel	Íons trocáveis e carbonatos
F2	Cloridrato de hidroxilamina NH ₂ OH.HCl (0,1 mol L ⁻¹) pH 2,0	Reduzível	Óxidos.
F3	Peróxido de hidrogênio 30% H ₂ O ₂ (8,8 mol L ⁻¹) Acetato de amônio CH ₃ COONH ₄ (1 mol L ⁻¹) pH 2,0	Oxidável	Matéria orgânica e sulfetos.
F4	Água Regia 9ml HCl + 3ml HNO ₃	Residual	Associados a estrutura cristalina dos minerais e oclusos em óxidos

Fração Residual [F4] – Obtido pela subtração da quarta etapa pelo somatório das frações anteriores.

Para os resultados analíticos que foram menores que o limite de quantificação praticável (LQP), foi considerado como resultado na matriz de dados o valor LQP/2. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação praticável foram calculados a partir das seguintes expressões:

$$LD = 3 \sigma (\text{tg } \alpha)^{-1} \quad E \quad LQP = LD.FD$$

Onde:

σ – desvio padrão de 10 leituras do branco;

tg α – inclinação da curva de calibração;

FD – fator de diluição das amostras após digestão.

Tabela 9. Teores pseudototais de metais pesados nos diferentes tipos de solo.

	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn	Ni	Fe	Mn
Prof.	----- mg/kg ⁻¹ -----							
(cm)	Grupo 1							
	Pardo con carbonato (PC)							
0-20	44,41	44,41	32,22	2,38	65,92	57,68	21567,35	1095,89
20 - 40	47,75	34,00	34,87	1,84	73,10	49,61	27828,59	1030,96
	Húmico Carbonático (Hcarb)							
0 -20	33,95	45,71	27,36	2,66	65,97	39,20	18756,44	755,22
20 - 40	39,45	40,95	30,54	2,54	69,80	40,89	23466,38	784,10
	Ferralítico Rojo Típico Humificado (Frth)							
0 -20	67,05	42,19	153,65	2,25	104,48	85,43	43407,39	1393,09
20 - 40	87,15	45,46	149,79	2,40	107,30	96,41	44628,49	1389,41
	Ferralítico Amarillento (FA)							
0 -20	28,95	45,70	33,42	3,55	69,39	47,13	6230,69	238,52
20 - 40	28,75	49,12	23,38	4,01	63,44	49,68	5761,06	171,76
	Aluvial ou Fluvisol (Aluv)							
0 -20	67,75	44,31	87,93	3,21	179,11	87,52	25594,12	1337,65
20 - 40	57,45	32,63	59,00	2,05	118,91	77,77	25876,73	1327,65
	Fersialítico Pardo Rojizo (FersPR)							
0 -20	84,15	68,60	90,30	3,07	171,51	161,13	28639,13	2599,23
20 - 40	73,05	47,45	69,60	3,11	167,06	142,13	27448,67	1994,05
	Gley Ferralítico Amarillento (GFA)							
0 -20	109,95	49,03	86,42	5,33	178,96	81,57	52975,81	4763,09
20 - 40	116,15	43,13	69,57	5,46	164,86	81,21	52532,81	4220,55
	Grupo 2							
	Pardo con carbonato (PS)							
0 -20	63,00	37,79	731,93	2,00	120,00	1320,00	55436	1651,78
20 - 40	72,00	33,34	620,66	2,00	123,00	1198,00	48724	2025,36
	Grupo 3							
	Ferralítico Rojo Típico (FRT)							
0 -20	129,55	65,38	290,06	11,20	469,06	308,13	48120,73	2725,42
20 - 40	149,75	66,21	285,15	10,75	473,46	325,13	53329,95	2472,98
	Ferralítico Rojo Hidratado (FRH)							
0 -20	135,65	70,26	283,71	9,93	453,76	257,13	57080,74	2767,36
20 - 40	136,25	66,16	309,22	11,70	452,61	270,13	55804,58	2976,93
	Grupo 4							
	Ferrítico (Ferr)							
0 -20	47,00	37,94	4327,67	2,00	78,00	2690,00	134099,00	2087,50
20 - 40	49,00	36,48	4998,28	2,00	87,00	3198,00	131533,00	2340,03

4.4.4. Análises estatísticas

Para o melhor entendimento de quais os atributos do solo que mais influenciam nas variações dos teores dos metais nas diferentes frações químicas, foram realizadas análises multivariadas através de análise de componentes principais (ACP). Os dados foram padronizados para média 0 e variância 1, para evitar interferências das diferentes unidades das variáveis. Estabeleceram-se para este estudo os valores acima de 0,30 para os pesos das variáveis significativas.

Os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS (2010) e o programa Excel® do pacote Office® da Microsoft, considerando os valores médios das repetições analíticas de cada tipo de solo.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Fracionamento geoquímico dos metais pesados

Histogramas de distribuição percentual de metais pesados (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, Fe e Mn), nas diferentes frações geoquímicas, obtidos pelo método BCR; serão discutidos a seguir para os 11 tipos de solo representativos das províncias de Mayabeque e Artemisa (Figuras 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12).

Os elementos extraídos na fração F1 (fração solúvel em ácido) correspondem aos que estão fracamente adsorvidos, por atração eletrostática, ou associados a carbonatos. Na fração F2 (fração reduzível) estão os elementos associados, principalmente com óxidos de Mn e Fe amorfos, na fração F3, (fração oxidável) estão aqueles elementos associados à matéria orgânica e sulfetos e na fração (F4, fração residual) os elementos associados com a estrutura cristalina dos minerais e oclusos nos óxidos de Fe.

A participação do Cu nas diferentes frações químicas (Figura 5) foi similar na maioria dos solos e nas duas profundidades seguindo a sequência: F4>F3>F1>F2.

Na fração solúvel em ácido (F1) e na fração reduzível (F2), de uma maneira geral, os percentuais foram, significativamente, menores para todos os solos, com valores abaixo dos 6% do total, nas duas profundidades analisadas (0-20; 20-40 cm), com exceção do solo Gley Ferralítico amarillento (GFA) que apresentou 22% na F2 na profundidade 20- 40 cm. Na fração F2 geralmente, os metais encontram-se associados, principalmente, aos óxidos de Mn. A maior percentagem na fração química F2 deste solo deverá estar associado ao seu maior teor de Mn (Tabela 9).

Apenas nos solos Pardo con Carbonatos (PC), Húmico Carbonático (Hcarb), Ferralítico Amarillento (FA), Aluvial (Aluv) e Ferralítico Pardo rojizo (FersPR) foi verificado a associação do Cu com a fração química F1. Estes solos são os que apresentam as maiores concentrações de cálcio trocável e valores de pH (Tabela 5). Nesta fração, possivelmente, o Cu está associado à fração carbonato e/ou adsorvido eletrostaticamente (PASSOS et al., 2010). Dessa forma, esses solos são os que apresentam a maior biodisponibilidade, logo maior risco de transferência desse elemento para a cadeia alimentar.

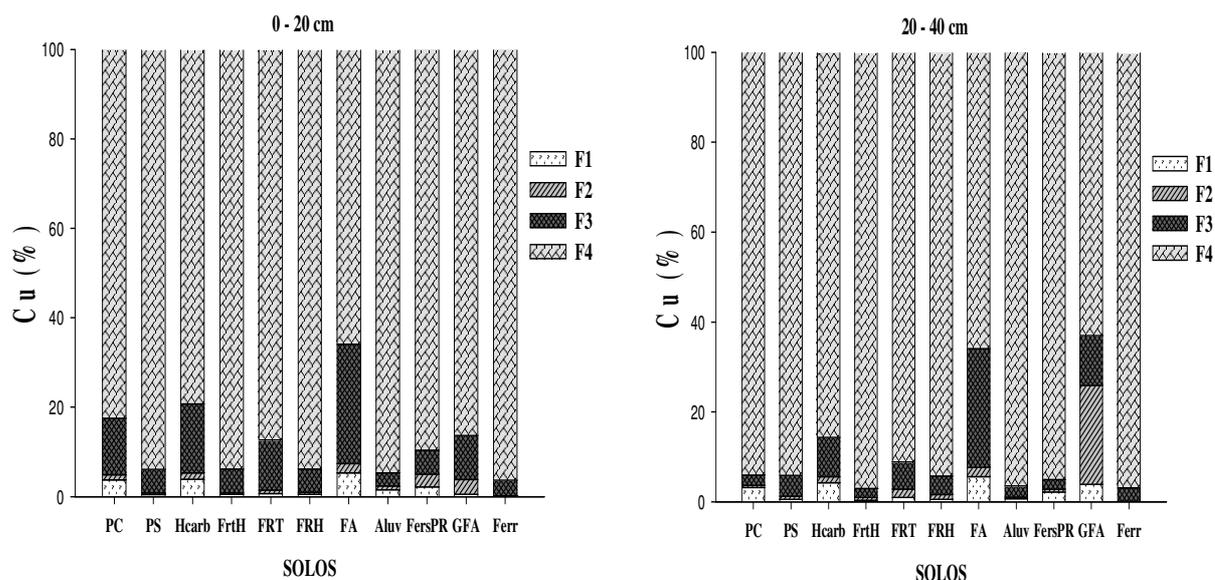


Figura 5. Distribuição geoquímica do Cu, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Fersialítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

Com relação à fração oxidável (F3) (ligada à matéria orgânica), observa-se uma afinidade mais elevada do Cu com percentuais maiores quando comparado com as frações F1 e F2. Vários autores tem verificado a ligação deste elemento com os grupos funcionais COOH e OH-fenólicos, através da formação de complexos altamente estáveis do tipo esfera interna (GOMES et al., 1997; JARADAT et al., 2006; MAHANTA; BHATTACHARYYA, 2011). Embora a associação do Cu com a matéria orgânica esteja amplamente relatada na literatura, no presente estudo verificou-se que a sua participação na retenção do Cu foi, de uma maneira geral, menor que 30%. Entretanto, este percentual é inferior ao que comumente descrito por ILERA et al., (2000) que têm verificado percentuais superiores a 40%.

Os maiores percentuais de retenção de Cu foram verificados na fração residual (F4) nos solos Pardo sin carbonato (PS), Ferralítico Rojo típico humificado (FrtH), Ferralítico Rojo hidratado (FRH), Aluvial (Aluv) e Ferrítico (Ferr) nas duas profundidades apresentando mais do 90% do total. Entretanto; os solos Pardo con Carbonatos (PC), Húmico Carbonático (Hcarb), Ferralítico Rojo típico (FRT), Fersialítico Pardo rojizo (FersPR) e Gley Ferralítico amarillento (GFA) apresentaram percentuais entre 70-80%. O Ferralítico Amarillento (FA) é o que apresenta o menor percentual na fração F4 (66%), é, dentre os solos avaliados, o que apresenta o menor teor de Fe (Tabela 9).

A elevada associação de Cu, nesta fração, é, provavelmente, devido a ligação desse elemento aos minerais secundários associados à fração argila (FILGUEIRAS et al., 2002), principalmente, aos óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe (GRAF et al., (2007). Esses percentuais demonstram, claramente, que esse elemento nos solos estudados, em condições naturais, apresentam baixa mobilidade e biodisponibilidade. Segundo YUAN et al., (2004) e DANG et al., (2002) os metais associados com a fração residual são susceptíveis de ser incorporados em minerais de aluminossilicatos ou coprecipitados aos óxidos de Fe. Portanto, esses elementos dificilmente serão liberados nas condições encontradas, normalmente, na natureza.

Quando analisamos a distribuição de Pb nas diferentes frações químicas (Figura 6) observa-se que esse metal, em 9 dos 11 tipos de solos avaliados, apresenta o maior percentual também na fração residual (F4).

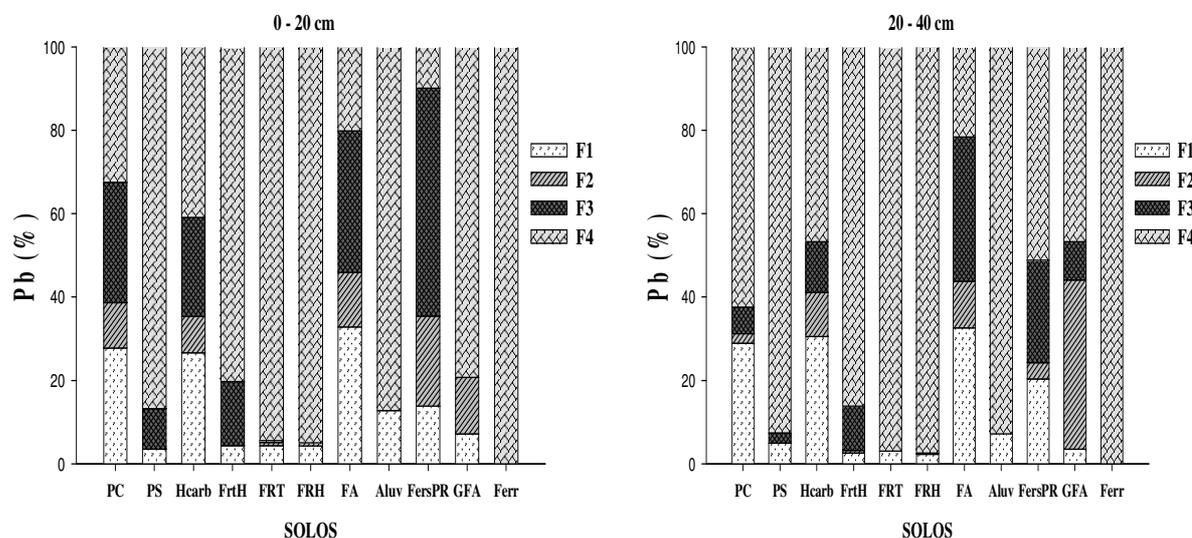


Figura 6. Distribuição geoquímica do Pb, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo com carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

Na fração mais lábil (F1), este elemento foi observado em quase todos os solos, variando entre 2 e 33% do total exceto no Ferrítico (Ferr). Este solo é o que tem os menores valores de pH e cálcio trocável (Tabela 5). Entretanto, os maiores percentuais na F1 foram encontrados nos solos Pardo com Carbonatos (PC), Húmico Carbonático (Hcarb), Ferralítico Amarillento (FA), Aluvial (Aluv) e Ferralítico Pardo rojizo (FersPR) com valores variando entre 12 e 33%. Conforme pode ser verificado na Tabela 5, esses solos são os que apresentam os maiores valores de pH, variando entre 7,5 e 8,0, e de cálcio trocável entre 33 e 53 $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$). Ressalta-se que o Ferralítico Pardo rojizo (FersPR) é o solo com a maior percentagem na fração F1 (33%), e também tem os maiores teores de cálcio trocável. A presença de Pb na fração F1, possivelmente, está relacionada à ocorrência de rochas calcárias que participam da pedogênese deste solos na região de ocorrência das províncias de Mayabeque e Artemisa, Cuba (GONOU, 1997; FEBLES, 2007).

Na fração (F1), que é a mais lábil o Pb está mais fracamente ligado aos colóides do solo, e, portanto, considerada como a fase mais instável e de maior biodisponibilidade e mobilidade. Segundo PASSOS et al., (2010) nesta fração os metais pesados encontram-se associados às frações químicas hidrossolúvel, trocável (adsorção eletrostática) e carbonato (precipitação de metais a pH elevado). Na fração F1 destes solos, em função do pH elevado e a ocorrência de rochas calcárias, o Pb, provavelmente, estará, principalmente na forma química de carbonatos. Dessa forma, é extremamente importante a determinação destes, uma vez que proporcionam uma indicação do potencial de poluição dos metais contidos no solo.

Ao analisar a fração F2, os percentuais de Pb foram muito baixos quando comparados, inclusive, com as percentagens observadas na fração F1. Nos solos Pardo sin carbonato (PS), Ferralítico rojo típico humificado (FrtH), Aluvial (Aluv) e Ferrítico (Ferr) não foi observado Pb associado a essa fração.

Nesta fração, os metais estão, predominantemente, associados aos óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfos. Nestes solos, verifica-se baixos teores de Mn (Tabela 9) e uma maior associação do Pb com a fração F4 (óxidos cristalinos). Estes resultados demonstram, possivelmente, que os óxidos de Fe presentes nestes solos apresentam um maior grau de cristalinidade, portanto não sendo detectado na F2. O Fe nesses solos encontra-se associado, praticamente, à fração F4, corroborando com os resultados anteriores (Figura 11).

Na fração F3, o Pb apresentou percentuais de retenção mais expressivos nos solos Pardo con carbonato (PC), Fersialítico Pardo rojizo (FersPR), Ferralítico Amarillento (FA), Húmico Carbonático (Hcarb) com valores variando entre 10 e 54%. Estes solos são os que apresentam os maiores valores de pH (Tabela 5). Valores mais elevados de pH favorecem a dissociação de grupos funcionais da matéria orgânica, favorecendo a complexação do Pb (BEZERRA et al., 2009). Os menores percentuais nesta fração foram encontrados nos solos Ferralítico Rojo hidratado (FRH), Aluvial (Aluv) e Ferrítico (Ferr) onde o Pb não foi detectado. Ausência de Pb neste solo (Ferr) na F3 pode estar associado à sua maior acidez (Tabela 5).

Já na fração F4, foram observados os maiores percentuais do Pb para todos os solos exceto no Ferralítico amarillento (FA), que tem o mais baixo teor de Fe comparativamente aos outros solos estudados (Tabela 9).

Independentemente do tipo de solo, o Pb ficou, preferencialmente, nas frações pouco disponíveis (F4 e F3). Estudando diferentes doses de Pb adicionadas em seis tipos de solos do Rio Grande do Sul, COSTA et al., (2007) encontraram o Pb concentrado, principalmente, nas frações residual e orgânica, entretanto, pequenas porcentagens de Pb foram determinadas nas frações solúvel em água e trocável, coincidindo com os resultados deste trabalho para alguns dos solos estudados.

Os resultados obtidos confirmam o comportamento típico deste metal, ou seja, alta retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade (KABATA PENDIAS, 2001); (McBRIDE, 1994).

O Cr de forma semelhante ao Cu e Pb, nestes solos em condições naturais apresentou uma maior associação com a fração F4 (Figura 7). Observa-se que a distribuição desse elemento nas frações F1 e F2 foi pouco expressiva, não excedendo a 2%. Ressalta-se que o Cr esteve ligado à fração F1 apenas nos solos Pardo con Carbonatos (PC), Aluvial (Aluv) e Fersialítico Pardo Rojizo (FersPR), entretanto com percentuais muito baixos e provavelmente ligado a carbonatos. Conforme discutido, anteriormente, estes solos são os que apresentam os maiores valores de pH e cálcio trocável, portanto com uma maior influência das rochas calcárias na sua pedogênese (Tabela 5) (FEBLES, 2007).

Na fração F3, os percentuais de retenção de Cr foram mais expressivos e o comportamento foi diferente de um solo para outro. Os maiores percentuais foram observados no Pardo sin carbonato (PS), Húmico Carbonático (Hcarb) e Ferralítico Amarillento (FA) com valores entre 17 e 35% demonstrando, nestes casos, certa afinidade com a fração ligada à matéria orgânica. Ressalta-se que o solo Húmico Carbonático (Hcarb) é o que apresenta o teor mais elevado de matéria orgânica na camada superficial (0 – 20 cm) (Tabela 5). A maior percentagem de Cr na F3 para o solo Ferralítico Amarillento (FA), provavelmente, esteja relacionado à sua menor associação com a fração mineral em função dos menores teores de Fe e Mn (Tabela 9), dessa forma, a contribuição relativa da matéria orgânica pode se tornar mais relevante para esse solo.

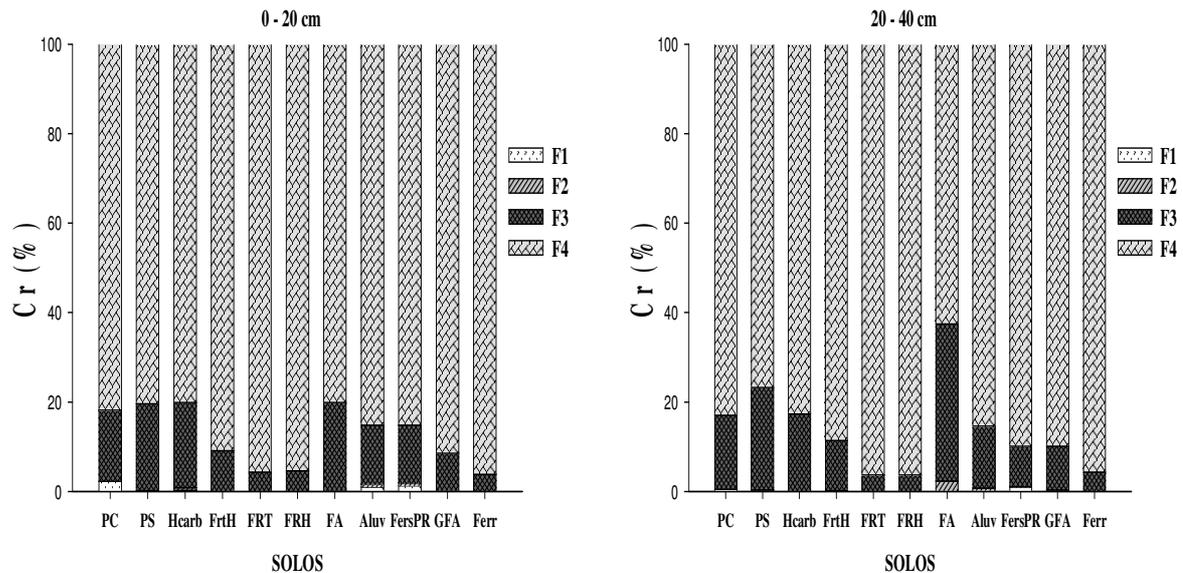


Figura 7. Distribuição geoquímica do Cr, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

De forma análoga ao observado para os outros metais, a associação do Cr com a fração F4 foi também muito expressiva. Em todos os solos avaliados, o teor de cromo na fração residual ultrapassou a 80% do total. Ressalta-se que os solos FrtH, FRT, FRH e GFA são os solos que apresentam o maior teor de Fe (Tabela 9) e a maior percentagem na fração F4. Vários trabalhos tem demonstrado a forte interação do Cr com óxidos de Fe (REIS & RODELLA (2002).

Vários estudos referentes à extração sequencial já evidenciaram que a fração residual é a que apresenta maior teor de cromo tanto em amostras de solo (GONÇALVES, 2008; ELZINGA e CIRMO, 2010; FAVAS et al., 2011; KABATA- PENDIAS, 2011), como de lodo (NEMATI et al., 2009) e sedimentos (PEREIRA et al., 2007), ratificando os resultados obtidos neste trabalho.

O Cd esteve associado à fração F1 (Figura 8) em, praticamente, todos os solos, exceto o solo Pardo sin carbonato (PS) e Ferrítico (Ferr) onde não foi detectado nessa fração. Conforme discutido, anteriormente, estes solos são os que apresentam os menores valores de pH e cálcio trocável (Tabela 5) demonstrando a importância dos carbonatos na associação do Cd com essa fração.

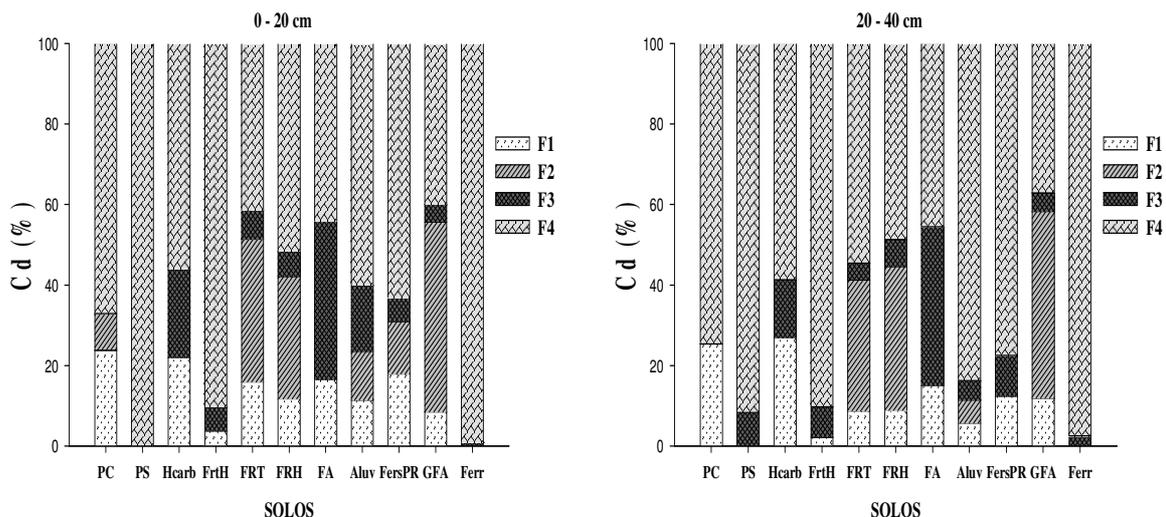


Figura 8. Distribuição geoquímica do Cd, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Fersialítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

Nessa fração (F1), foram verificadas para o Cd as percentagens mais elevadas, entre todos os metais estudados, principalmente, nos solos Pardo con carbonato (PC), Húmico Carbonático (Hcarb), Ferralítico Amarillento (FA) e Fersialítico Pardo rojizo (FersPR) com percentuais variando entre 23, 81 e 25,36% no PC; 21, 93 e 26,90% no solo Hcarb; 16,43 e 14,96% no FA e 17,92 e 12,33% no FersPR. Nesses solos são observados os valores mais elevados de pH e cálcio trocável (Tabela 5), ratificando, de forma clara, a importância das rochas carbonáticas para associação do Cd na F1 (MARÍN et al., 1997; FILGUEIRAS et al., 2004, FEBLES, 2007).

Do ponto de vista ambiental, os teores elevados observados, nessa fração, na maioria dos solos estudados, podem se tornar problemáticos e impactantes, visto que esse elemento encontra-se na forma de maior labilidade (SASTRE et al., 2001; HE et al., 2005). No entanto, este metal está retido nas frações, orgânica (F3) e residual (F4), em oito dos onze solos estudados, indicando que em condições de baixa competição com outros cátions, ele também tem tendência de permanecer sob formas menos disponíveis, e desta forma adsorvido especificamente à matéria orgânica e aos óxidos de Fe. A distribuição de Zn nas diversas frações geoquímicas apresentou variações, dependendo do tipo de solo. (Figura 9).

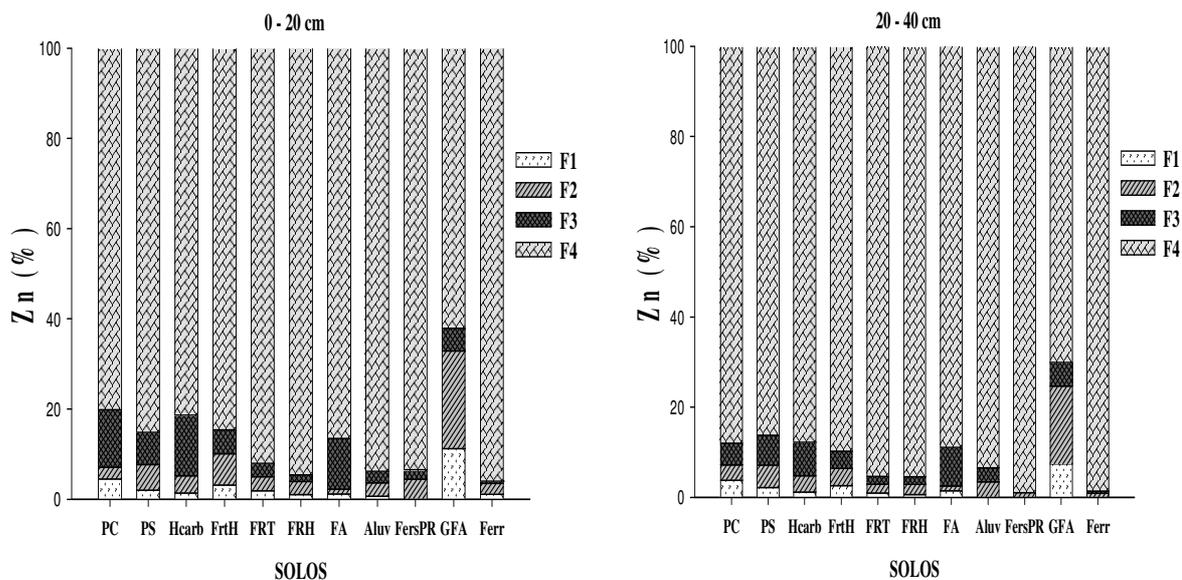


Figura 9. Distribuição geoquímica do Zn, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

Na fração F1, os percentuais verificados, de uma maneira geral, não excedem a 5%, nas duas profundidades, em todos os solos com exceção do Gley Ferralítico amarillento (GFA) que teve 11% (0-20 cm) e 7,41% (20-40 cm). Esse solo destaca-se por apresentar uma maior acidez (Tabela 5) quando comparado com os outros tipos de solo estudados. Esta característica, possivelmente, determinou uma maior associação do Zn, nesse solo, à fração trocável.

Na fração F2, os percentuais de retenção de Zn foram superiores aos observados na fração (F1), excedendo a 6% em alguns solos. O solo Gley Ferralítico amarillento (GFA) diferiu dos outros pelos elevados percentuais observados (21,68% e 17,28% de 0-20 e 20-40 cm, respectivamente). Conforme discutido, anteriormente, na fração F2, geralmente, os metais encontram-se associados aos óxidos de Mn. Dentre os solos o GFA é o que tem a maior concentração de Mn (Tabela 9) dessa forma podendo explicar a maior percentagem de Zn na F2.

A associação do Zn na (F3), difere das anteriores, verificando-se percentuais de retenção superiores a 10% nos solos Pardo con Carbonatos (PC), Húmico Carbonático (Hcarb) e Ferralítico Amarillento (FA). Para os outros solos os percentuais de retenção na F3 não atingem 9%. A maior percentagem de Zn na F3 foi observada para o solo Húmico Carbonático (Hcarb), que tem o mais elevado teor de matéria orgânica (Tabela 5). O solo Ferralítico Amarillento (FA) embora apresente um teor de matéria orgânica mais baixo, também apresenta os menores teores de Fe e Mn. Dessa forma, a contribuição relativa da matéria orgânica, possivelmente, se torna mais relevante na sua distribuição geoquímica.

Muitos estudos referentes à adsorção e retenção de Zn revelam que os óxidos de Fe e Mn presentes na fração argila e a matéria orgânica do solo são capazes de reter esse elemento muito fortemente, enquanto outros relatam pequena participação do Zn na fração trocável, (OLIVEIRA et al., 2003). A matéria orgânica é um constituinte do solo que apresenta íntima relação com metais pesados. KABATA PENDIAS & PENDIAS, (2001) estimaram que,

aproximadamente, 1,5 a 2,3% do Zn estava associado à matéria orgânica o que difere dos resultados deste trabalho onde para alguns dos solos a retenção foi superior.

A participação de Zn na fração F4 teve a mesma tendência que a do Cu, com mais de 90% nessa fração química nos solos Ferralítico Rojo típico (FRT), Ferralítico Rojo hidratado (FRH), Aluvial (Aluv), Ferralítico Pardo rojizo (FersPR) e Ferrítico (Ferr), para os outros solos os percentuais foram próximos de 80%, exceto o Gley Ferralítico amarillento (GFA) que teve uma porcentagem menor (62,06 e 70,10%), provavelmente, em função do seu menor teor de Fe (Tabela 9).

Os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes aos de IYENGAR et al., (1981) que trabalharam com 19 solos do Estado da Virgínia (EUA) e observaram que, em média, 70% do Zn se encontrava na fração residual. SILVEIRA et al., (2006) também constataram que a maior parte do Zn nos dez solos representativos estudados no estado de São Paulo, estavam relacionados às frações residual e ligada a óxidos de Fe.

O elemento Ni (Figura 10) está associado a todas as frações estudadas sendo que, na fração F4 verificam-se os maiores percentuais para todos os solos em condições naturais. De uma maneira geral quando analisamos a distribuição na fração F1 os solos não ultrapassam a 10%, entretanto nos solos Ferralítico Rojo típico humificado (Frth), Ferralítico Rojo típico (FRT) e Ferralítico rojo hidratado (FRH) não houve associação do Ni com essa fração. Esses solos são os que apresentam os teores mais elevados de Fe (Tabela 9) e a maior porcentagem de Ni associado à fração F4. A maior associação desse elemento foi observada nos solos Húmico Carbonático (Hcarb) e Ferralítico Amarillento (FA).

Para a fração F2, os percentuais de retenção de Ni tiveram um pequeno aumento com relação à fração anterior com percentuais que superaram, em alguns solos, a 15 %. Nesta fração, o níquel encontra-se associado, predominantemente, aos óxidos de Mn.

Houve uma maior associação do Ni com a fração F3, para todos os solos, e um aumento considerável, comparado à F1, segundo o tipo de solo, chegando a exceder a 20% no solo Húmico Carbonático (Hcarb), que apresenta o teor mais elevado de matéria orgânica (Tabela 5).

O Níquel, assim como outros metais pesados, formam complexos com vários constituintes orgânicos dos solos. Estes complexos, altamente estáveis, são formados com os ácidos fúlvicos e húmicos, presentes em grandes quantidades na matéria orgânica, formando combinações insolúveis com o ácido húmico e mais solúveis com o ácido fúlvico (STEVENSON, 1991).

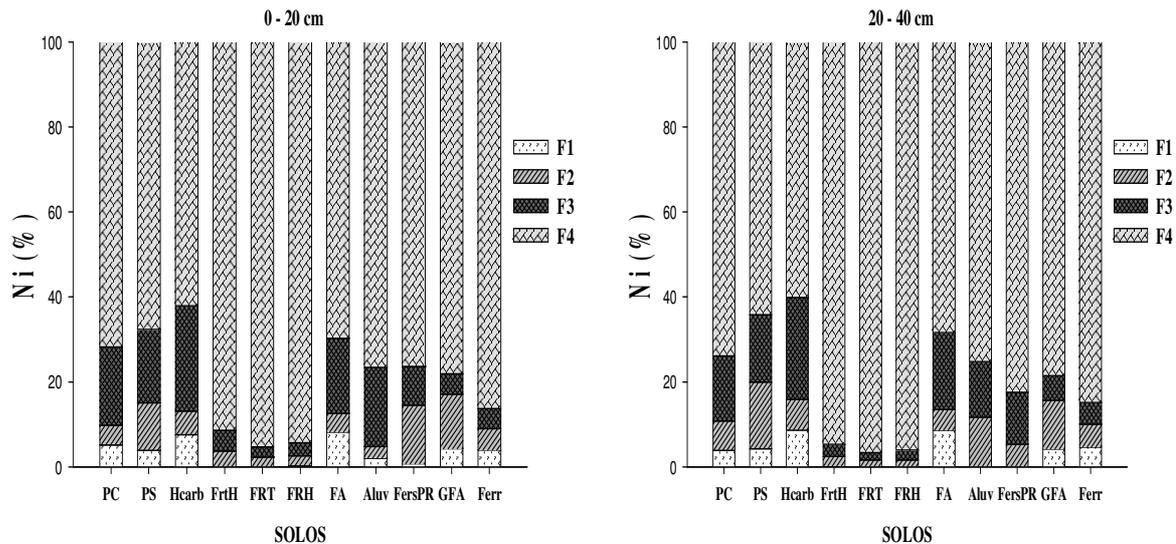


Figura 10. Distribuição geoquímica do Ni, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

Elevados percentuais na fração F4 para o Ni (mais de 90%) foram verificados, principalmente, para os solos Ferralítico Rojo típico humificado (FrtH), Ferralítico Rojo típico (FRT) e Ferralítico Rojo hidratado (FRH). Conforme discutido, anteriormente, estes solos são os que têm os maiores teores de Fe. Em pesquisas realizadas por GOMES et al., (1997); MAHANTA; BHATTACHARYYA (2011) e GUSIATIN; KLIMIUK (2012) verificaram que o Ni tinha uma forte associação com óxidos de Fe presentes na fração residual. Nos outros solos a retenção do elemento variou entre o 60 e 80%.

A fração residual engloba os metais ligados à estrutura mineral ou oclusos, sendo pouco provável a sua liberação em condições naturais; portanto, são considerados potencialmente não disponíveis (TESSIER et al., 1979; GLEYZES et al., 2002).

A distribuição do Fe nas diferentes frações e, em todos os solos foi similar, verificando-se os maiores percentuais na fração F4, com valores que ultrapassam a 95%, indicando que esse metal encontra-se, predominantemente, na forma de óxidos de Fe mais cristalinos. (Figura 11).

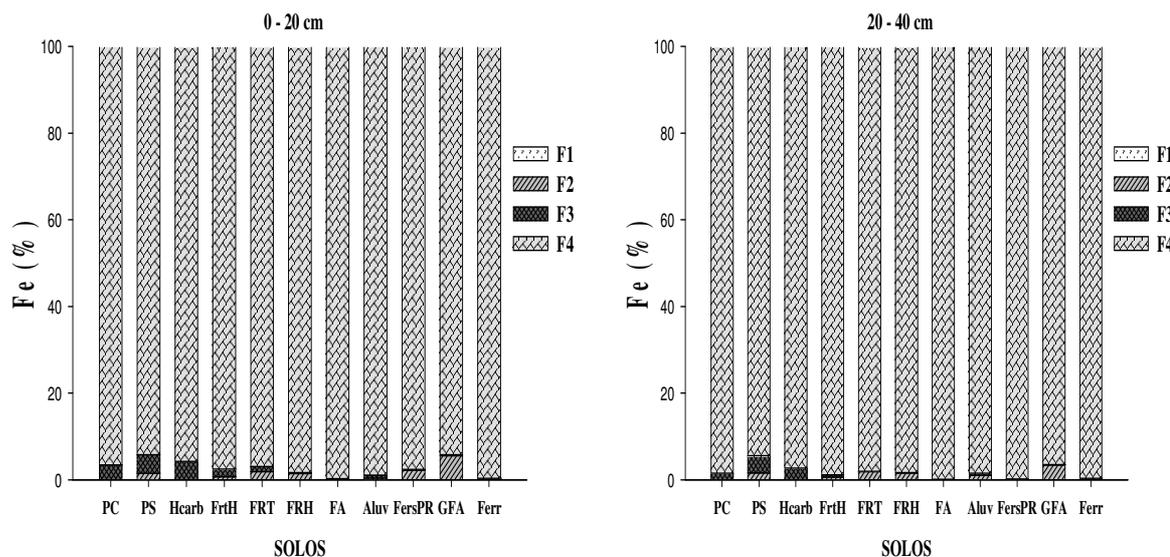


Figura 11. Distribuição geoquímica do Fe, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonato); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Ferralítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

Estes resultados ratificam a distribuição geoquímica dos metais discutidos, anteriormente, onde foi observada uma maior concentração, principalmente, na fração F4. Os metais pesados nos solos estudados durante os processos de intemperismo e pedogênese foram coprecipitados aos óxidos de Fe acumulando-se na fração F4.

Já para as frações F1, F2 e F3 os percentuais desse elemento foram muito baixos, na F1 os valores foram inferiores a 1 %.

Na F2, a distribuição também foi muito pouca expressiva, para a maioria dos solos, exceto para o solo Gley Ferralítico Amarillento (GFA) que apresentou 5,51% nos primeiros 20 cm e 3,44% de 20-40 cm. A maior distribuição na fração F2, possivelmente, está associada às maiores concentrações de Fe amorfo observada nesse solo (Tabela 9). A condição natural de hidromorfismo desse solo causa uma maior redução do Fe⁺³, levando a formação de óxidos de ferro de maior solubilidade.

Na F3, a retenção de Fe não excedeu a 5 % tendo uma maior contribuição nos solos Pardos com e sem Carbonatos (PC e PS) e o Húmico Carbonático (Hcarb).

A distribuição de Mn nas diversas frações químicas (Figura 12) teve um comportamento diferente segundo cada tipo de solo.

Os maiores percentuais foram verificados na fração (F2), diferindo dos outros elementos já analisados, que na sua maioria, encontravam-se, predominantemente, na fração F4. Esses resultados demonstram, claramente, que a solução de cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ a pH 2,0 dissolve, predominantemente, os óxidos de Mn. Este resultado demonstra que a associação dos metais Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e Ni à fração F2 é causado pela ligação desses metais com os óxidos de Mn.

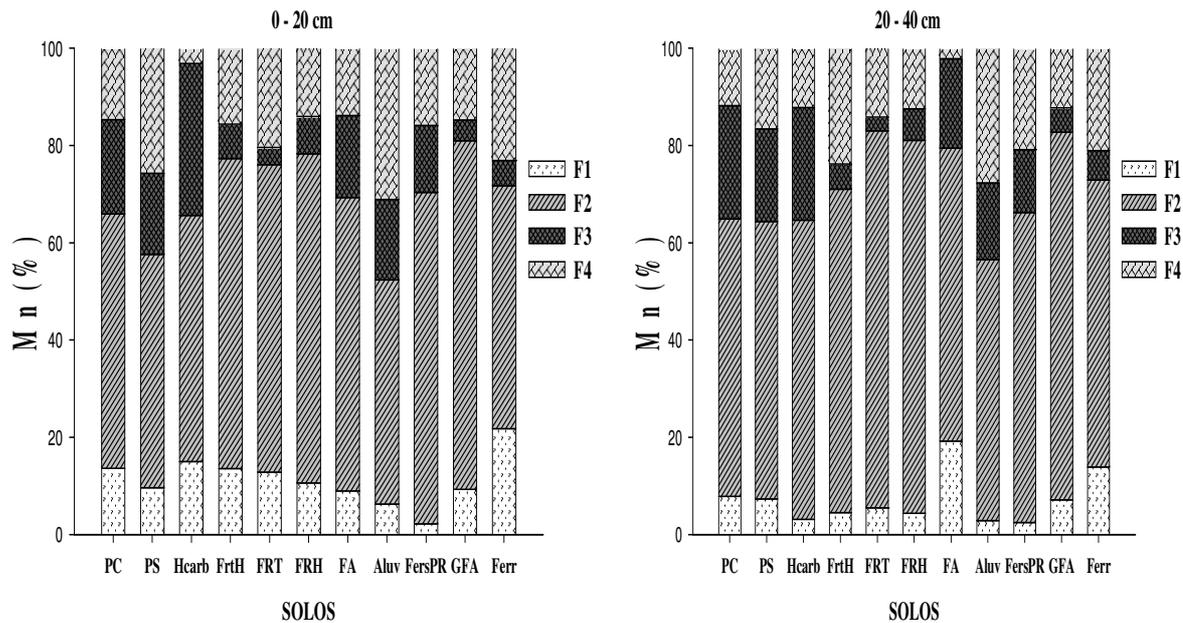


Figura 12. Distribuição geoquímica do Mn, nos principais solos das regiões em estudo. F1: fração solúvel em ácido; F2: fração reduzível; F3: fração oxidável; F4: fração residual. PC (Pardo con carbonato); PS (Pardo sin carbonatos); Hcarb (Húmico Carbonático); FrtH (Ferralítico Rojo típico humificado); FRT (Ferralítico Rojo típico); FRH (Ferralítico Rojo hidratado); FA (Ferralítico Amarillento); Aluv (Aluvial); FersPR (Fersialítico Pardo rojizo), GFA (Gley Ferralítico amarillento); Ferr (Ferrítico).

Para as frações F1, F3 e F4 os percentuais foram muito próximos, com valores entre 2 e 21% na F1; 2 e 23% na F3 e 2 e 30% na F4.

RODRIGUEZ et al., (2009) salientam que a associação dos metais com os óxidos não garante a imobilização em superfície, pois nessa fração esses elementos ainda são instáveis e podem ser liberados pela redução dos óxidos e conseqüentemente causar um impacto negativo sobre o solo e a biota (CHOLPECKA, 1996) entretanto, MOREIRA et al., (2006) trabalhando com um Latossolo Vermelho distrófico observaram que a maior quantidade de Mn estava ligada a F2, seguida da fração residual e da orgânica, sendo semelhantes com os resultados observados neste trabalho.

Os metais pesados (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr, Fe e Mn) nos 11 tipos de solos, em condições naturais tiveram um elevada associação com a fração residual (F4) e uma baixa com as frações mais lábeis (F1 e F2). Esses resultados demonstram que a origem desses metais é litogênica.

Essa distribuição na fração residual se deve a baixa solubilidade e forte adsorção na superfície das partículas do solo (CHANEY, 1991), podendo ser a principal forma de remoção desses elementos nos solos a erosão (NÚNEZ et al., 2006).

4.5.2. Interação entre as variáveis do solo e os metais pesados nas diferentes frações químicas

A relação entre os atributos químicos do solo: acidez potencial (H+Al), Magnésio (Mg), Matéria Orgânica(MO), pH, Cálcio (Ca), Capacidade de Troca (CTC), Potássio (K), Sódio (Na) e Fósforo (P) e a especiação dos metais pesados (Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e Ni) pode ser analisada mediante a análise de componentes principais (ACP).

Nos Anexos (Tabelas 17, 18, 19, 20, 21 e 22) estão apresentados os pesos das componentes principais para os elementos Cu, Pb, Cr, Cd, Zn e Ni, variância total e variância acumulada, obtidas em função das frações geoquímicas e os atributos do solo. A partir dos pesos foram obtidos os gráficos das componentes principais 1 e 2, com o objetivo de facilitar a visualização e explicação dos resultados, visto que as duas componentes explicam, de uma maneira geral, mais de 50% da variância acumulada (Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18).

Ao analisar os resultados das análises de Componentes Principais (ACP) correspondentes com as frações químicas de Cu e os atributos do solo, mais de 50% variância total acumulada foi explicada nas duas primeiras componentes (Figura 13).

Verifica-se que o Cu na fração F1 (CuF1) possui uma relação direta com o pH e Ca, e uma relação inversa, principalmente, com os teores de Fe, Mn, e acidez potencial (H+Al) (Figura 13). Estes resultados sugerem uma forte interação com os carbonatos. Este tipo de associação pode ser caracterizada pelos valores mais elevados de pH e Ca dos solos que apresentam um maior percentual de Cu na fração F1. Conforme discutido, anteriormente, nos solos Fersialítico Pardo rojizo (FersPR), Aluvial (Aluv), Húmico Carbonático (Hcarb), Ferralítico Amarillento (FA) e Pardo con Carbonatos (PC) são os que apresentam os maiores valores de Ca e pH e também a maior percentagem de Cu na fração F1.

O Cu na fração F2 (CuF2) apresentou uma relação muito estreita e positiva, principalmente, com o teor de Mn e também de Fe e H+Al e inversa com o pH e cálcio trocável. Esses resultados corroboram com os já discutidos, anteriormente, demonstrando que, em geral, são os que apresentam o maior percentual de Cu associado a F2. O solo Gley Ferralítico amarillento (GFA) é o que tem a maior percentagem na F2 (22%, 20-40 cm), maior acidez (Tabela 5) e maior teor de Mn (Tabela 9). A relação do Cu com os óxidos de Fe e Mn são explicados a partir da capacidade destes óxidos (Fe e Mn) para adsorver o Cu (ALLEONI et al., 2008).

O Cu presente na fração F3 (CuF3) mostrou um comportamento semelhante à F2 apresentando uma maior relação, principalmente, com H+Al e também com Mn e Fe e uma relação inversa com o pH e o Ca.

De forma semelhante, a relação entre Cu e a MO é explicada a partir da já reconhecida capacidade para estabelecer ligações químicas entre o metal e grupamentos funcionais (-OH, -COOH, -NH e -SH) (STEVENSON, 1994). A relação do Cu com os complexos organometálicos de Mn e Fe pode explicar essa associação com esses dois elementos.

Os maiores conteúdos de Cu associados às frações F2 e F3 foram obtidos pelos solos Gley Ferralítico Amarillento (GFA) e Fersialítico Pardo rojizo (FersPR).

O Cu presente na fração F4 (CuF4) mostrou relação estreita, principalmente, com Fe, Mn e também com Mg e relação inversa com o pH e Ca (valores negativos na PC1, 37%). A relação do Cu com os teores de Fe, Mn e Mg, sugere um predomínio deste metal associado a minerais primários ferromagnesianos presentes, naturalmente, nestes solos de Cuba. Os solos que apresentaram os maiores percentuais de Cu na fração F4 foram os do tipo Ferrítico (Ferr), Aluvial (Aluv), Ferralítico Rojo hidratado (FRH) e Ferralítico Rojo típico humificado (FrtH). Nesses casos, a maior contribuição para a estreita relação será dos óxidos de Fe que se encontram nessa fração (F4). Além disso, esses solos apresentam valores de pH e Ca menores, corroborando a forte correlação negativa encontrada.

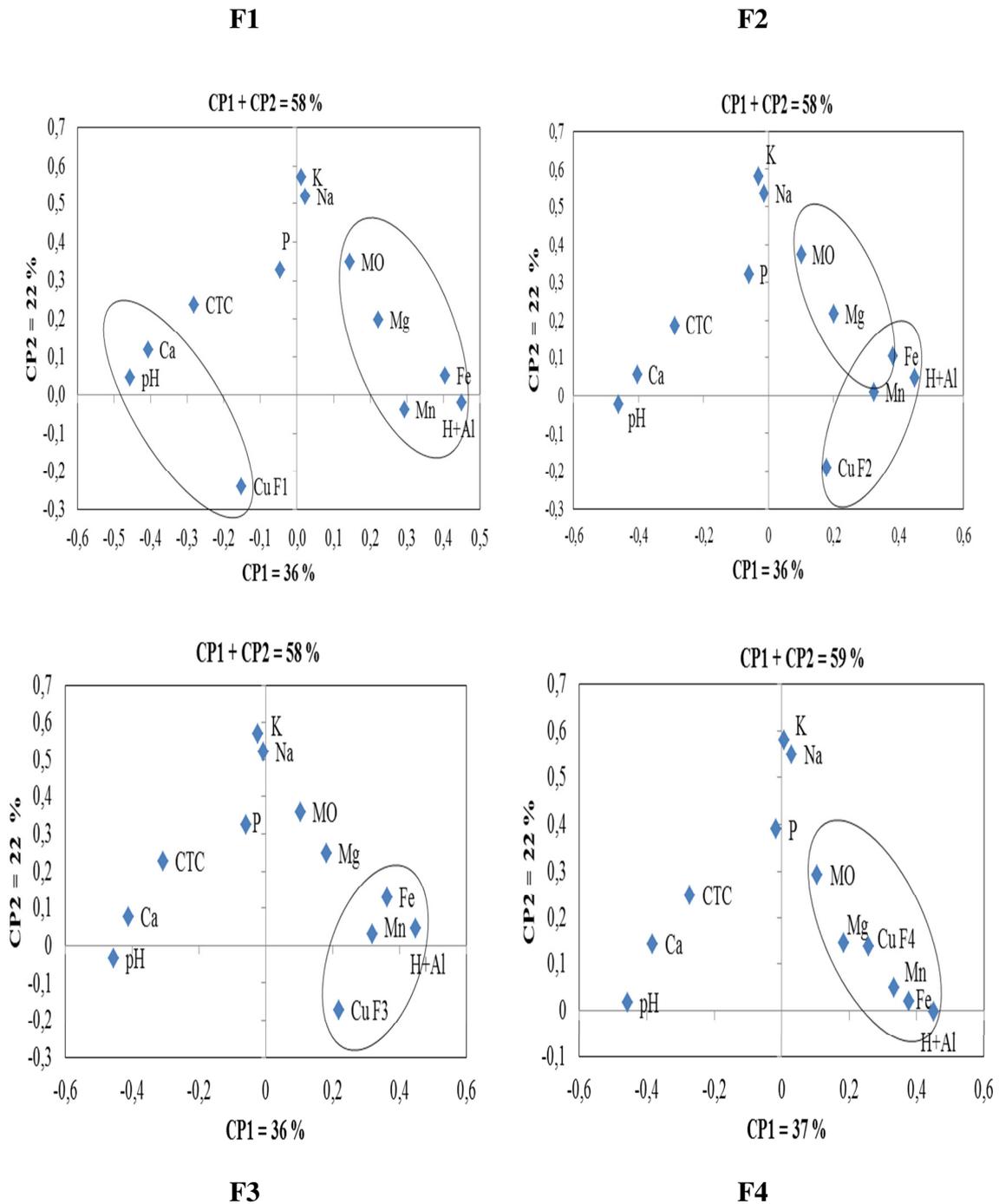


Figura 13. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para as frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.

Para o elemento Pb, verifica-se que para todas as análises de ACP correspondentes com as diferentes frações de Pb e os atributos do solo, a variância total acumulada foi explicada em mais de 50% nas duas primeiras componentes (F1: 62%; F2: 57%; F3: 59% e F4: 60%) (Figura 14).

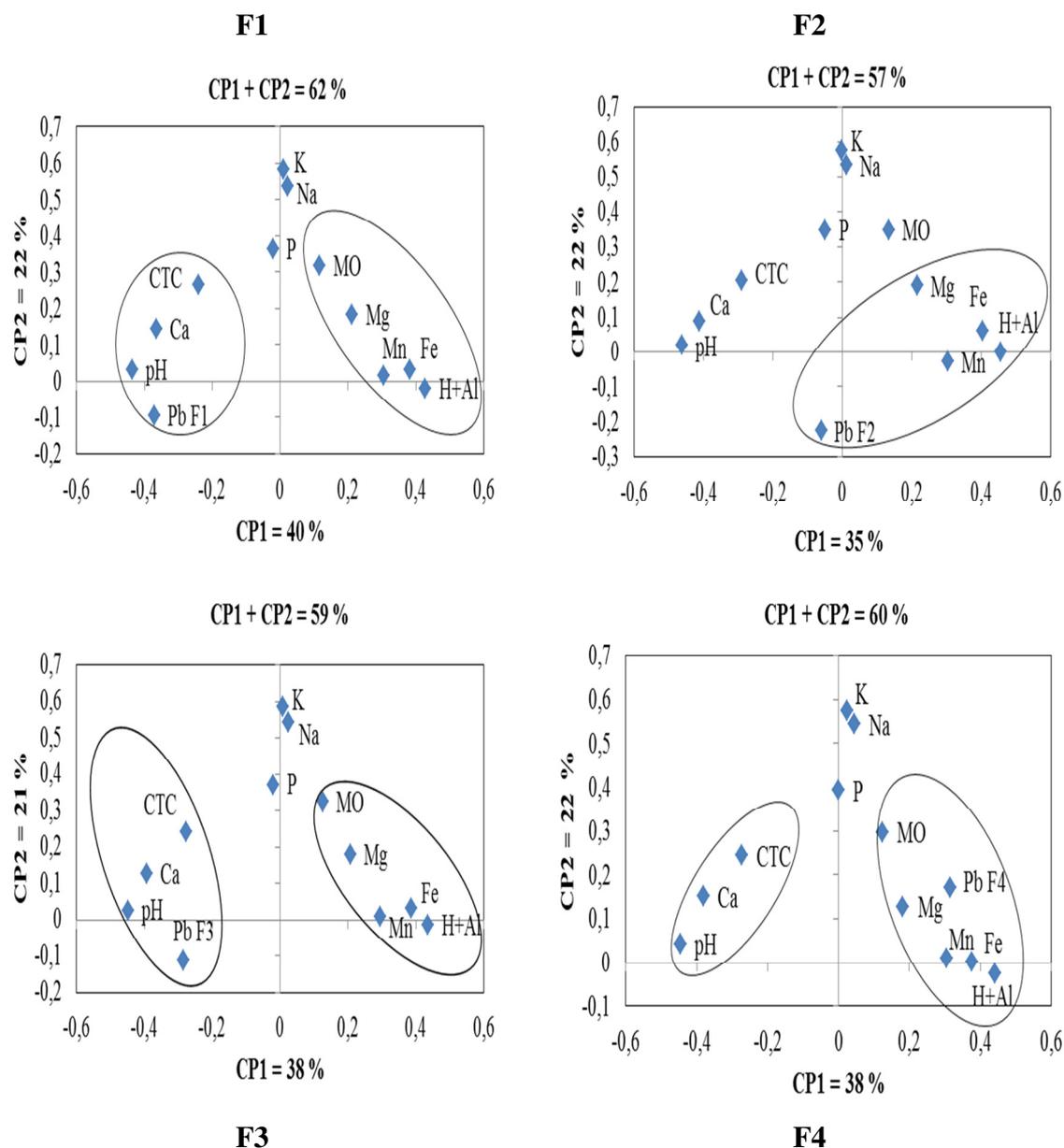


Figura 14. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Pb nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.

O Pb na fração F1 (PbF1) mostrou uma alta relação e positiva principalmente, com o pH e Ca e uma relação negativa com os teores de Fe, Mn, Mg, MO e H+Al. Os resultados da análise de ACP demonstram que a distribuição do Pb nesta fração está muito influenciada, principalmente, pelos atributos pH e Ca, assim como o predomínio desse metal na forma química de carbonatos, ratificando as observações anteriores. Conforme discutido, os maiores percentuais na F1, foram encontrados nos solos Pardo con Carbonatos (PC), Húmico Carbonático (Hcarb), Ferralítico Amarillento (FA), Aluvial (Aluv) e Fersialítico Pardo rojizo (FersPR) que são os solos que apresentam os maiores valores de pH e Ca trocável, assim, explicando de forma clara os resultados obtidos de ACP. De acordo com a discussão anterior, os valores de pH e Ca, nesses solos, estão relacionados à ocorrência de rochas calcárias que participaram da pedogênese na região de ocorrência desses solos nas províncias de Mayabeque e Artemisa, Cuba (GONOU, 1997; FEBLES, 2007).

Diferentemente ao observado para o caso do Cu, o Pb na fração F2 (PbF2) não mostrou uma boa relação com os atributos considerados do solo. Para o Pb, não foi possível mostrar uma relação entre o conteúdo nesta forma química e os óxidos de Mn. Na fração F2 os metais estão predominantemente, associados aos óxidos de Mn. Estes solos, de uma maneira geral, apresentam baixos teores de Mn (Tabela 9). Portanto, estes resultados sugerem que o Pb, neste solos, não se encontra associado a estes óxidos de Mn ou que a utilização do extrator utilizado neste métodos poderia estar subestimando as quantidades extraídas (FERREIRA e SANTANA, 2012; AHNSTROM e PARKER, 1999). Os solos que apresentaram os maiores conteúdos de Pb na fração F2 foram Fersialítico Pardo rojizo (FersPR), Húmico Carbonático (Hcarb) e Pardo con Carbonatos (PC), Ferralítico Amarillento (FA), Gley Ferralítico amarillento (GFA)

De forma diferente ao observado para o Cu, os conteúdos de Pb na fração F3 (PbF3) mostraram uma relação positiva com os atributos pH e Ca. Como o Pb nesta fração se encontra ligado especificamente à MO humificada, espera-se que propriedades como o pH influenciem na forma química do Pb e não seja a quantidade de MO o fator predominante. Valores mais elevados de pH poderiam ionizar grupamentos funcionais e aumentar a complexação de metais pesados como o Pb (STEVENSON & ARDAKANI, 1994). Os maiores conteúdos de Pb associados à fração F3 foram encontrados nos solos do tipo Ferralítico Amarillento (FA), Fersialítico Pardo rojizo (FersPR), Aluvial (Aluv), Húmico Carbonático (Hcarb) e Pardo con Carbonatos (PC) que são os que apresentam os valores mais elevados de pH (Tabela 5).

O Pb na fração F4 (PbF4) mostrou uma relação estreita com Fe, Mg, Mn e uma relação inversa com o pH, Ca e CTC. A estreita relação do Pb com os minerais Fe, Mg e Mn sugere, novamente, uma associação desse metal com minerais ferromagnesianos presentes nos minerais primários destes solos de Cuba. Os solos do tipo Ferralítico Rojo típico humificado (FrtH), Ferralítico Rojo hidratado (FRH), Ferralítico Rojo típico (FRT) apresentaram os maiores conteúdos de Pb na fração F4 e também os maiores teores de Fe (Tabela 9). Segundo FEBLES et al., (2014) rochas ultrabásicas, do tipo ofiolitas, ricas em minerais máficos também participam da gênese desses solos.

Analisando o elemento Cr, verifica-se que para todas as análises de ACP, das frações de Cr e os atributos do solo, mais de 50% da variância total acumulada foi explicada nas duas primeiras componentes (F1: 59%; F2: 59%; F3: 60% e F4: 60%) (Figura 15).

Verifica-se que o Cr na fração F1 (CrF1) possui relação direta com o pH, Ca e CTC, e uma relação inversa com os teores de Fe, Mn, Mg, MO e H+Al, de forma semelhante ao observado para o Cu. Os resultados demonstram que o Cr associado a esta fração encontra-se influenciada, principalmente, pelos atributos pH e Ca. Os solos Pardo con carbonato (PC), Aluvial (Aluv) e Fersialítico Pardo Rojizo (FersPR) que apresentaram os maiores valores de cálcio trocável e pH, foram os que apresentaram a maior percentagem de Cr na fração F1. Entretanto, com percentuais muito baixos e provavelmente ligados a carbonatos.

O Cr presente na fração F2 (CrF2) apresentou uma maior relação com os atributos Fe, Mn, H+Al e Mg e uma relação inversa com os atributos pH, Ca e CTC. Associação do Cr com esses atributos na fração F2 é explicada, principalmente, a partir da sua associação com os óxidos de Mn e também com os complexos organometálicos de Fe e Mn solúveis em cloridrato de hidroxilamina.

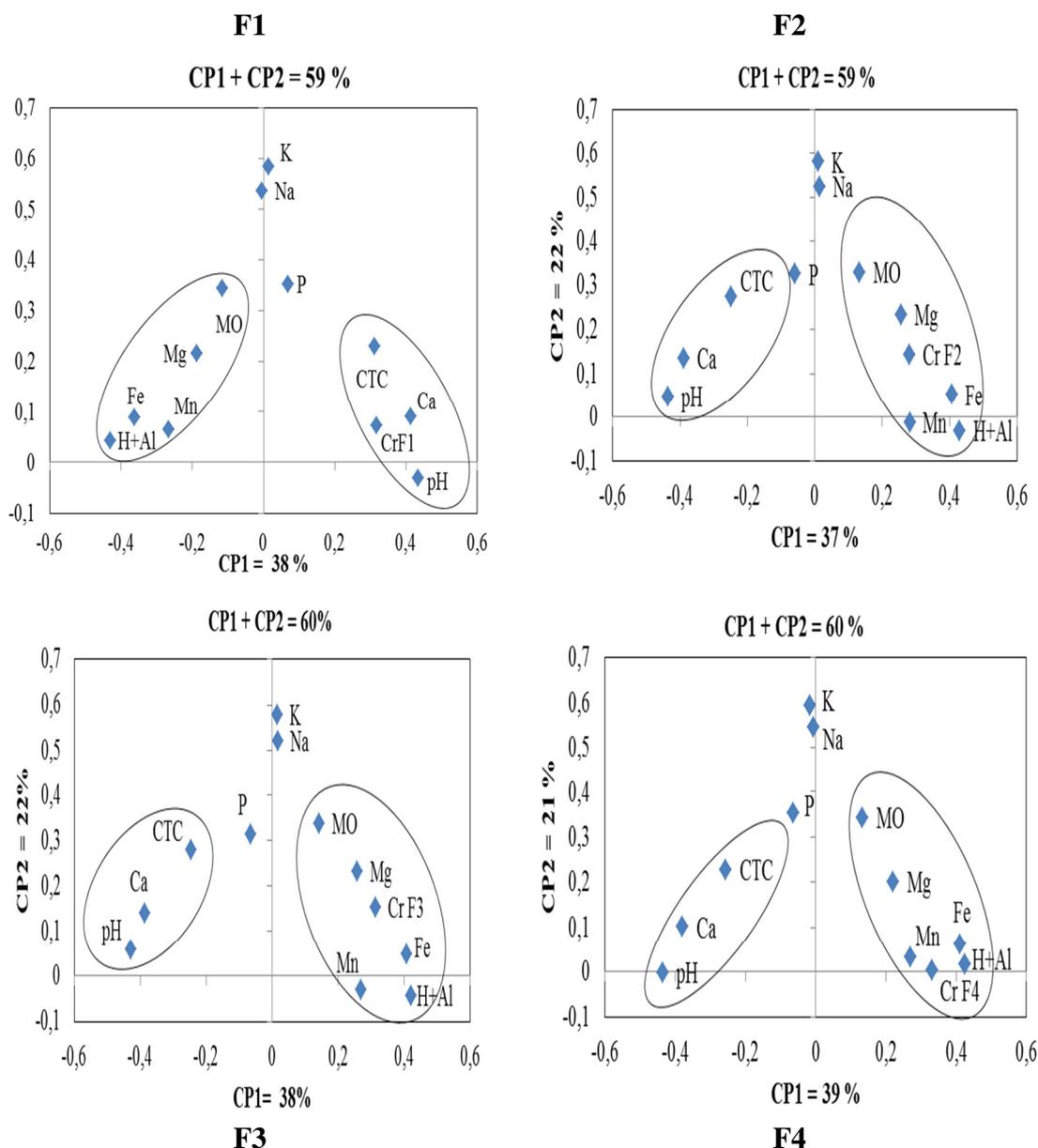


Figura 15. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Cr nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.

Na fração F3 verifica-se uma relação estreita, principalmente, com os atributos H+Al, Mn, Fe e MO. Os maiores percentuais foram observados nos solos Pardo sin carbonato (PS), Húmico Carbonático (Hcarb) e Ferralítico Amarillento (FA) com valores entre 17 e 35%, demonstrando afinidade com a matéria orgânica. Ressalta-se que o solo Húmico Carbonático (Hcarb) é o que apresenta o teor mais elevado de matéria orgânica na camada superficial (0 – 20 cm), (Tabela 5).

Na fração F4, o Cr mostrou também uma relação direta com H+Al, Fe, Mg e Mn e inversa com o pH e Ca (valores negativos na PC1, 39%). A relação do Cr com os metais Fe, Mg e Mn indica a mesma associação observada para Cu e Pb, possivelmente, aos minerais primários ferromagnesianos destes solos. Como as quantidades de Cr encontradas nesta fração residual são predominantes quando comparadas com as outras frações, é possível sugerir que os óxidos de Fe mais cristalinos tenham coprecipitados, simultaneamente, o Cu, Pb e Cr enriquecendo a sua matriz mineral com esses metais. Conforme discutido, anteriormente os

solos com teores mais elevados de Fe apresentam os percentuais mais elevados desses metais na fração F4.

A análise dos resultados de todas as componentes principais correspondentes com as frações de Cd e os atributos verifica-se que mais de 50% da variância total acumulada foi explicada nas duas primeiras componentes (F1: 56%, F2: 58%, F3: 57%; F4: 59%) (Figura 16).

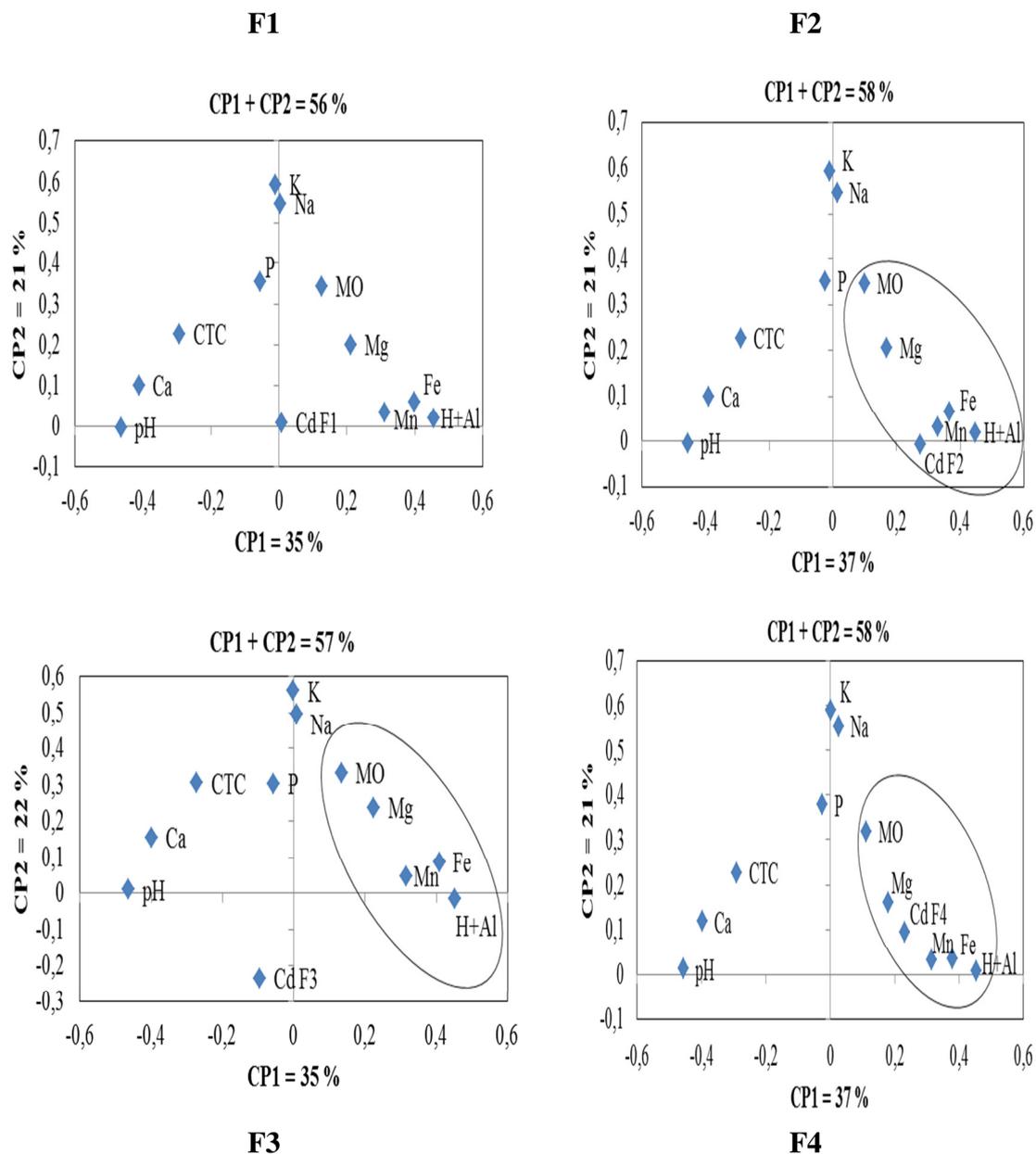


Figura 16. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Cd nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.

O Cd na fração F1(CdF1) não mostrou uma relação clara com os atributos analisados quando avaliado a relação entre CP1 e CP2. Provavelmente, por ter apresentado os pesos mais baixos nessas componentes. Diante do exposto, optou-se em analisar a relação entre as componentes CP3 e CP4 (Figura 17), visto que foram as que apresentaram maior peso de CdF1.

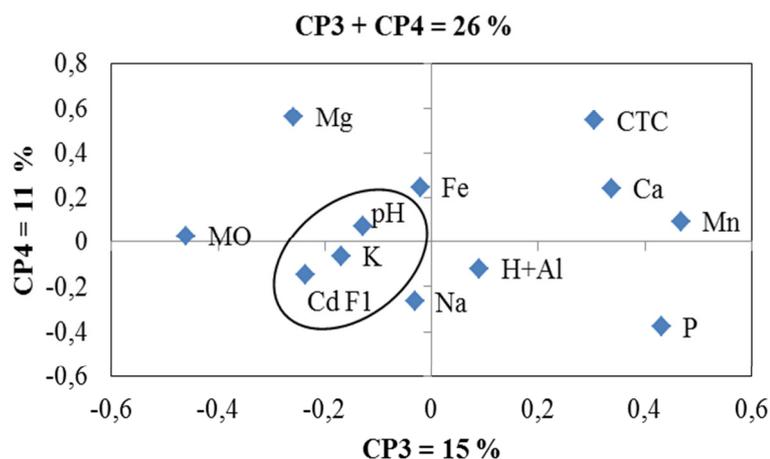


Figura 17. Representação gráfica das Componentes Principais 3 e 4, para o Cd nas frações F1, e os atributos do solo.

Observa-se que na relação CP3 e CP4 foi possível evidenciar uma relação estreita entre Cd F1 com pH que como visto, anteriormente, está associado ao conteúdo de cálcio trocável. Esta relação corrobora com os resultados discutidos, onde as percentagens mais elevadas de Cd na F1 foram verificadas, principalmente, nos solos Pardo com carbonato (PC), Húmico Carbonático (Hcarb), Ferralítico Amarelento (FA) e Fersialítico Pardo rojizo (FersPR) que apresentam os valores mais elevados de pH e cálcio trocável (Tabela 5).

Na fração F2 o Cd (CdF2) mostrou uma relação mais estreita, principalmente, com Mn e Fe e inversa com o pH e cálcio trocável. Esta relação que se mostra neste resultado reafirma a presença de Cd na fração F2 associada aos óxidos, principalmente, de Mn com capacidade de adsorver este metal, comportamento que já foi estudado em solos de regiões tropicais (COSTA et al., 2007). Os solos Gley Ferralítico amarelento (GFA), Ferralítico Rojo típico (FRT) e Ferralítico Rojo hidratado (FRH) são os que apresentam os teores mais elevados de Mn (Tabela 9) e as maiores percentagens de Cd nesta fração.

Verifica-se que o Cd na fração F3 (CdF3) possui relação direta com o pH, Ca e CTC e uma relação inversa com os teores de Fe, Mn, Mg, MO e H+Al. A distribuição de Cd na fração F3 mostrou uma relação positiva com os atributos pH e cálcio de forma semelhante à observada para o Pb. Como o Cd nesta fração se encontra ligado a MOS humificada, espera-se que o pH influencie na complexação do Cd na MO. Valores mais elevados de pH poderiam ionizar grupamentos funcionais e aumentar a adsorção de Cd nessa fração (STEVENSON & ARDAKANI, 1972). Os solos Húmico Carbonático (Hcarb) é o que apresenta o maior percentual de Cd na fração F3 e os maiores valores de pH e matéria orgânica (Tabela 5).

O Cd na fração F4 (CdF4) mostrou uma relação direta, principalmente com Fe, Mn e Mg e pouca relação com o pH, Ca e CTC (valores negativos na PC1, 37%). Os resultados mostrados nesta ACP aliada aos conteúdos obtidos para cada fração (Figura 8) mostra uma elevada compartimentalização do Cd nestes solos. Uma comparação entre o Cd e/ou resto dos metais mostra um comportamento semelhante na distribuição obtida para o Pb.

Para o elemento Zn, verifica-se que para todas as ACP correspondentes com as frações de Zn e os atributos do solo, mais de 50% da variância acumulada foi explicada nas duas primeiras componentes (F1: 59%, F2: 59%, F3: 56% e F4: 58%) (Figura 18).

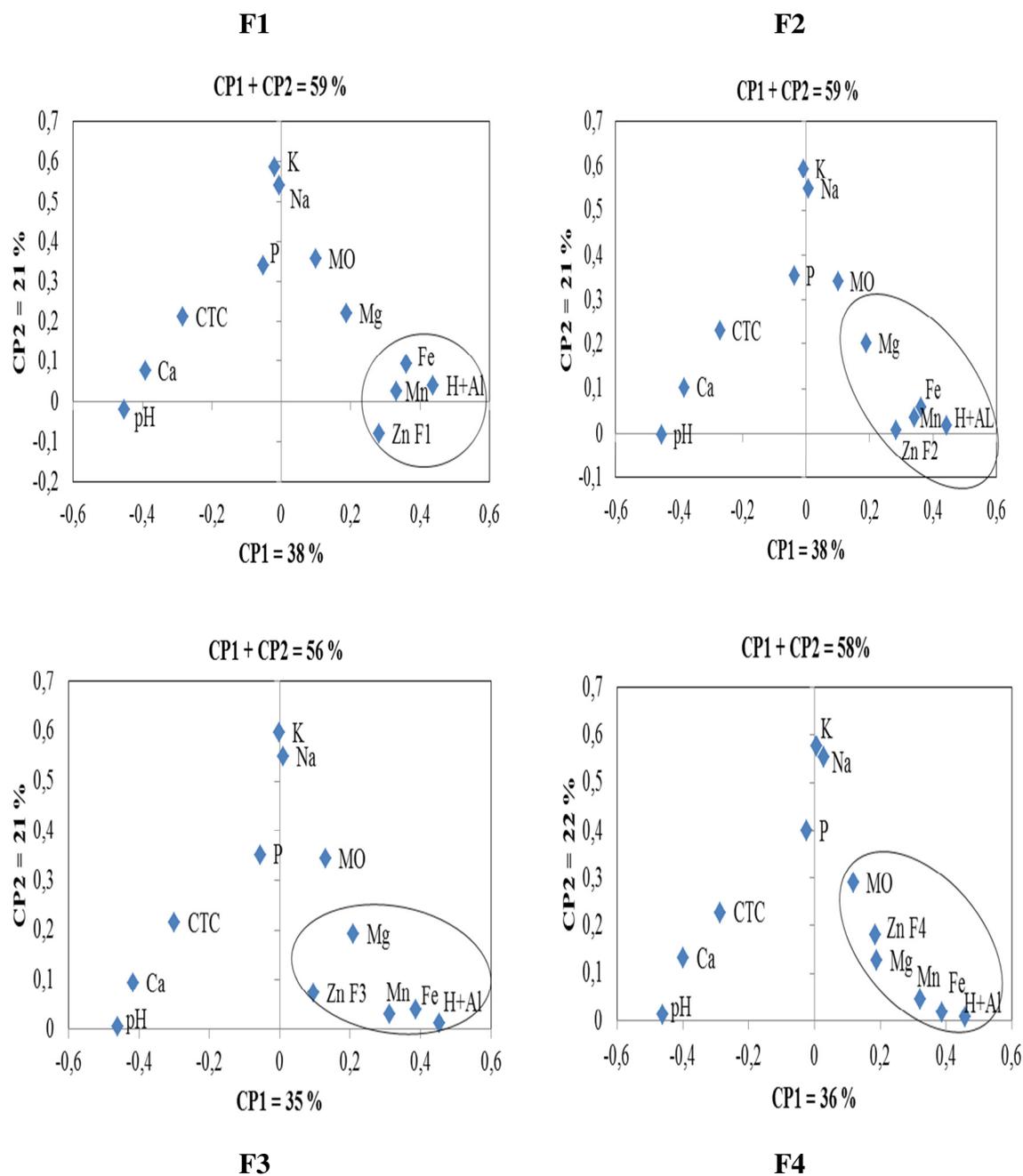


Figura 18. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Zn nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.

O Zn na fração F1 (ZnF1) mostrou relação com os atributos Fe, Mn, Mg, MO e H+Al e inversa com o pH, Ca e CTC. Possivelmente, nesta fração o Zn encontra-se dissolvido na solução do solo e/ou retido por forças eletrostáticas (adsorção não específica) nas cargas negativas, podendo ser trocado por outros cátions na solução do solo. O solo que apresentou a mais elevada percentagem de Zn na F1 foi o Gley Ferralítico amarillento (GFA) que é o mais ácido de todos os solos estudados (Tabela 5).

Na fração F2 o Zn (ZnF2) mostrou uma relação alta e positiva com os atributos, Mn, Fe e H+Al. O resultado do Zn na fração F2 foi mais significativo se comparado com a fração F1. O solo Gley Ferralítico amarillento (GFA) diferiu dos outros pelos elevados percentuais observados. Conforme discutido, anteriormente, na fração F2, geralmente, os metais encontram-se associados aos óxidos de Mn. Dentre os solos estudados o Gley Ferralítico amarillento (GFA) é o que tem a maior concentração de Mn (Tabela 9), dessa forma podendo explicar a maior percentagem de Zn na F2.

O Zn presente na fração F3 (ZnF3) mostrou uma interação semelhante com a fração F2 (ZnF2) apresentando relação estreita com os atributos Mn, Fe e H+Al e baixa relação com pH, Ca e CTC. O Zn nesta se encontra ligado a MOS e a complexos organometálicos de Fe e Mn. Estudos realizados confirmam que solos sob condições naturais com conteúdos elevados de MO tem alta capacidade de reter Zn (LAIR et al; 2007). Nesta fração (F3) o solo Húmico Carbonático (Hcarb) apresentou a mais elevada percentagem de Zn e o maior teor de MO.

O Zn na fração F4 (ZnF4) mostrou uma relação com H+Al, Fe, Mg, Mn, MO e baixa relação com o pH, Ca e CTC. Esse resultado reafirma que o Zn se encontra predominantemente, associado à estrutura cristalina dos minerais primários ferromagnesianos nessa fração (F4), (COSTA et al., 2007). Os solos com maiores conteúdos de Zn foram os de tipo Ferrítico (Ferr), Ferralítico Rojo hidratado (FRH), Ferralítico Rojo típico (FRT), Ferralítico Pardo Rojizo (FerPR).

Para o elemento Ni, verifica-se que para todas as frações de Ni e dos atributos do solo mais de 50% da variância acumulada, foram explicadas nas duas primeiras componentes (F1: 59%, F2: 59%, F3: 60% e F4: 60%). (Figura 19)

O Ni na fração F1(NiF1) mostrou relação com os atributos H+Al, Fe, Mn, Mg e MO (valores positivos na PC1, de 38%) e uma relação negativa com o pH, Ca e CTC. Conforme discutido, anteriormente, para o Zn, o Ni na F1 encontra-se, possivelmente, nas formas químicas hidrosolúvel e trocável, podendo ser trocado por outros cátions na solução do solo. Este metal na F1 apresentará uma alta mobilidade e biodisponibilidade.

Na fração F2 o Ni (NiF2) mostrou relação direta com os atributos Fe, Mn e Mg e inversa com pH, Ca e CTC.

O Ni presente na fração F3 (NiF3) mostrou uma relação muito estreita, principalmente, com o conteúdo de MO. A alta capacidade da MO de fornecer sítios para a complexação do Ni é relatada em diversos trabalhos (MELLIS & CASAGRANDE, 2004). O solo com percentual mais elevado de Ni na fração F3 foi o Húmico Carbonático (Hcarb) que apresenta o maior conteúdo de MO (Tabela 5).

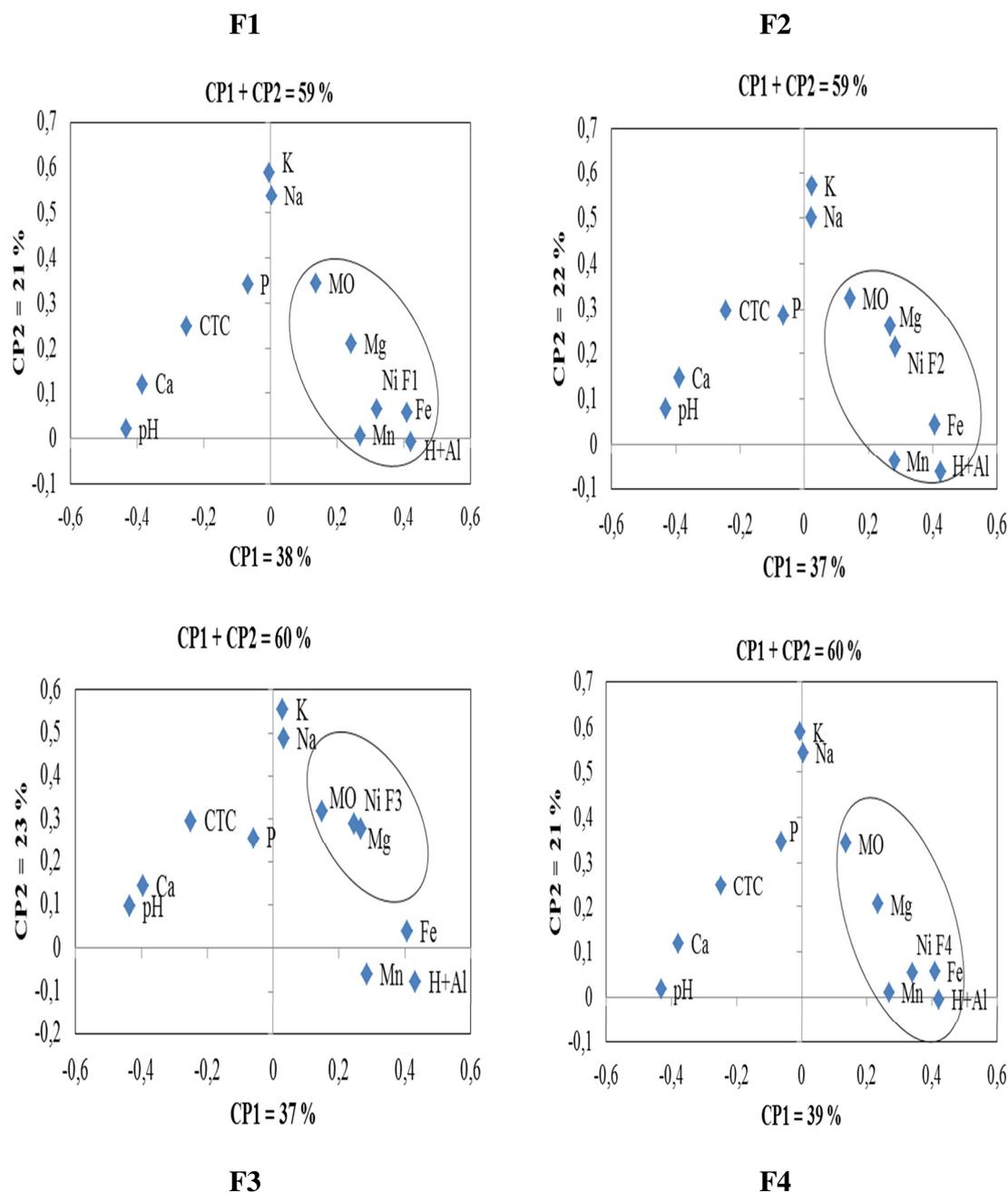


Figura 19. Representação gráfica das Componentes Principais 1 e 2, para o Ni nas frações F1, F2, F3 e F4 e os atributos do solo.

De forma muito semelhante ao verificado para os outros metais estudados, o Ni na fração F4 (NiF4) mostrou uma relação estreita e positiva com Fe, Mn, Mg, H+ Al e MO. Os resultados mostrados nesta ACP (Figura 19) demonstram a associação do metal com óxidos de Fe mais cristalinos associados aos minerais primários ferromagnesianos e aos complexos organometálicos, destes solos. As quantidades de Ni nesta fração residual são predominantes quando comparadas com as outras frações sugerindo um enriquecimento da matriz mineral com Ni. Os solos do tipo Ferralítico Rojo típico (FRT), Ferralítico Rojo hidratado (FRH) e Ferralítico Rojo típico humificado (Frth) foram os que apresentaram os maiores conteúdos de Ni na fração F4 e apresentam os teores mais elevados de Fe (Tabela 9).

4.6. CONCLUSÕES

- Os metais pesados Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn nos 11 tipos de solos tiveram uma elevada associação com a fração residual (F4) e uma baixa com as frações mais lábeis F1 e F2 demonstrando a origem litogênica dos mesmos;
- Na fração F1, os metais Pb e Cd tiveram percentuais consideráveis em todos os solos exceto no solo Ferrítico;
- A maior percentagem do Cu, Pb, Cd e Cr na F1 esteve relacionada aos maiores valores de pH e Ca dos solos estudados;
- A baixa percentagem dos metais na F2 esteve associada aos baixos teores de Mn dos solos estudados;
- Os metais Cr e Ni foram os que apresentaram a maior associação na fração F3, em todos os solos;
- Os atributos químicos que mais influenciaram na especiação dos metais nos solos foram pH, Ca, Fe, Mn, H+Al e Mg;
- O ACP foi uma ferramenta útil no estudo das interações entre os atributos do solo e os metais pesados.

5. CAPÍTULO III

FATORES DE VARIABILIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE ÁREAS DE PASTAGEM NA REGIÃO DE ALTURAS DE NAZARENO- MAYABEQUE

5.1. RESUMO

O conteúdo de metais pesados nos solos pode ser influenciado por diversos fatores de ordem natural ou decorrente de ações antrópicas. Estudos para avaliar os fatores de variabilidade dos metais pesados em solos podem fornecer informações valiosas para permitir a elucidação destes processos de contaminação. A caracterização desses fatores é essencial para a melhor compreensão de seu comportamento no ambiente e para avaliação de áreas contaminadas. Neste contexto, o objetivo deste capítulo foi estudar os fatores de variabilidade dos teores de metais pesados nas áreas de pastagem para a produção de gado de leite na região de Alturas de Nazareno- Mayabeque, Cuba. Em função do relevo e tipo de solo foram selecionados 45 pontos distribuídos em uma área de pastagem natural em duas profundidades (0 - 20 e 20 - 40 cm). Foram determinados os teores pseudototais de metais pesados, pelo método EPA 3051A, fracionamento geoquímico conforme o método BCR e digestão de plantas segundo EPA 3052. As leituras dos extratos foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica. As amostras de terra foram separadas em dois grupos, de acordo com a análise de agrupamento. Os resultados indicaram correlações elevadas entre os metais e, principalmente, com o Fe e argila demonstrando a origem litogênica desses metais. O G1, foi caracterizado pelos menores teores de metais pesados e os maiores valores de pH e cálcio trocável, assim como os maiores percentagens de Zn, Ni, Pb e Cr nas frações F1, F2 e F3. O G2 apresentava os maiores conteúdos de metais pesados, Fe, P, H+Al, C e MO e as maiores porcentagens de Zn, Cu, Ni, Pb, Cd e Cr na F4. A espécie vegetal *Sporobolus indicus* (L) foi um bom indicador para estudar a possível transferência de metais pesados para as plantas.

Palavras chave: Fatores de variabilidade. Metais pesados. Fatores de transferência.

5.2. ABSTRACT

The content of heavy metals in soil may be influenced by several factors of natural order or due to human actions. Studies to evaluate the heavy metals in soils of variability factors can provide valuable information to enable the elucidation of these contamination processes. The characterization of these factors is essential for a better understanding of their behavior in the environment and assessment of contaminated sites. In this context, the aim of this chapter was to study the variability of the heavy metal content factors in grazing land for dairy cattle production in Alturas de Nazareno-Mayabeque region, Cuba. Depending on topography and soil type were selected 45 points distributed in a natural pasture area in two depths (0-20 and 20-40 cm). They were determined pseudototais levels of heavy metals and EPA 3051A method, geochemical fractionation as BCR and digestion plants according to EPA 3052. The readings of extracts were carried out by atomic absorption spectrophotometry. The soil samples were separated into two groups, according to cluster analysis. Results indicated high correlation between metals and especially with Fe and clay demonstrating the lithogenic origin of these metals. G1, was characterized by lower levels of heavy metals and higher pH values and calcium exchangeable as well as a higher percentage of Zn, Ni, Pb and Cr in the fractions F1, F2 and F3. The G2 had the greatest heavy metal content, Fe, P, H+Al, C and MO and the highest percentages of Zn, Cu, Ni, Pb, Cd and Cr in F4. The plant species *Sporobollus indicus* (L) was a good indicator to study the possible transfer of heavy metals to plants.

Keywords: Variability factors. Heavy metals. Transfer factors.

5.3. INTRODUÇÃO

Os metais pesados são constituintes das rochas e são liberados pelo intemperismo para o solo, onde suas concentrações naturais estão relacionadas ao material de origem, pedogênese, teor e composição das argilas e matéria orgânica. A maior abundância natural de metais pesados é encontrada em solos formados sobre rochas básicas, ao contrário dos originados de rochas ácidas ou sedimentares (DAYANI & MOHAMMADI, 2010)

Atividades antrópicas também podem adicioná-los ao solo, elevando seus teores a níveis tóxicos ou potencialmente tóxicos a biota, gerando poluição. Na agropecuária, ressalta-se a utilização de fertilizantes minerais, agrotóxicos, resíduos de produções animais, entre outros (GUILHERME, et al., 2005).

O conteúdo de metais pesados nos solos pode ser influenciado por diversos fatores de ordem natural ou decorrente de ações antrópicas (REIMANN e DE CARITAT, 2005).

Estudos para avaliar os fatores de variabilidade dos metais pesados em solos podem fornecer informações valiosas para a elucidação destes processos de contaminação (CARLON et al., 2001; FACCHINELLI et al., 2001).

A caracterização dos fatores de variabilidade de um determinado elemento no solo é essencial para a melhor compreensão de seu comportamento no ambiente e para avaliação de áreas contaminadas e seus níveis de contaminação (DAYANI & MOHAMMADI, 2010).

O tipo de solo, o relevo, a geologia e os processos erosivos influenciam na concentração e distribuição dos metais pesados no ambiente, influenciando inclusive na sua disponibilidade (RAMALHO et al., 2000; COSTA, 2002). De uma maneira geral, estudos de mobilidade têm demonstrado que os metais pesados Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo enquanto Zn, Mn e Cd são relativamente mais móveis (FONTES et al., 1993).

As Alturas de Nazareno se encontram localizadas no município San José de Las Lajas, na província de Mayabeque. São identificadas como uma região de contrastes onde a distribuição zonal – espacial dos processos erosivos, está basicamente condicionada pela diferenciação litoestrutural, geomorfológica, morfométrica e de uso dos solos em cada um dos níveis altimétricos (JAIMEZ et al., 2003).

Essa região funciona como fonte de sedimentos porosos que, sequencialmente, descem dos setores de relevo de menor altitude, onde os cursos de água são, progressivamente, menores provocando o acúmulo desses sedimentos. No entanto, tem sido verificado que, independente da energia do relevo, em setores onde a atividade antrópica é limitada, há uma tendência para a pedogênese com uma remoção, praticamente nula, positiva ou muito lenta, das frações do solo (FEBLES et al., 2001; FEBLES et al., 2005; FEBLES et al., 2007).

Nesta região, existe uma variedade de tipos de solos com predomínio dos solos Pardos com carbonatos típicos, nas partes mais instáveis e onduladas do relevo, e dos Ferralíticos Rojos nas superfícies de maior estabilidade. Outros solos de ocorrência na região pertencem aos tipos Ferralítico amarillento, Húmicos carbonáticos e Aluviais.

Do ponto de vista agrícola, os solos Pardos com carbonatos são de baixa qualidade pela topografia onde tem sido desenvolvido, predominantemente, em regiões de altitude e planícies onduladas, sendo utilizados, principalmente, para a pecuária. O uso principal desses solos são as pastagens para alimentação do gado de leite. Este uso associado ao relevo movimentado e uma intensa atividade antrópica, por muitos séculos, tem provocado uma constante transformação e conseqüentemente degradação dos solos na região (FEBLES, 2007).

Nos últimos anos, vários estudos têm se desenvolvido com base na aplicação de diferentes tecnologias para a produção do gado (forragem e pastagem para pastoreio extensivo). Os resultados têm revelado padrões específicos da erosão em solos Ferralíticos

favorecendo a degradação dos mesmos (PONCE DE LEÓN, 2004; VEGA e FEBLES, 2005; VEGA, 2006; FEBLES, 2007).

Trabalhos relacionados à contaminação com metais pesados nos solos nesse agroecossistema são ainda insuficientes. No entanto, estudos foram realizados para o estabelecimento dos valores de referência de metais pesados em solos representativos das províncias de Mayabeque e Artemisa (capítulo 1). Os resultados mostraram que os solos do grupo de 3 (G3) eram os que apresentavam os valores mais elevados de Cu, Zn, Cd e Pb, em relação aos demais solos dos outros grupos. Neste grupo, os teores de Cd e Zn mostraram-se muito superiores aos valores normais encontrados em condições naturais verificadas por diversos pesquisadores em várias regiões do planeta (FADIGAS et al., 2006 e BALLESTA et al., 2010). Neste grupo, foram incluídas as amostras de solos do agrupamento Ferralítico Rojo que foram coletados no município de San José de las Lajas na região de Alturas de Nazareno.

Considerando-se a possibilidade dos solos dessa região apresentarem valores naturais elevados de metais pesados associado com atividade de pecuária de leite, em declínio, onde a principal fonte de alimentação dos animais ocorre por pastejo direto, estudos que avaliem a variabilidade e os principais fatores de transferência de metais para cadeia alimentar se tornam muito importantes.

Em função do exposto, este trabalho tem como objetivo estudar os fatores de variabilidade dos teores de metais pesados nas áreas de pastagem na região de Alturas de Nazareno- Mayabeque, Cuba.

5.4. MATERIAL E MÉTODOS

De acordo com os resultados obtidos nos capítulos anteriores, decidiu-se realizar um estudo dos fatores de variabilidade dos teores de metais pesados em solos de pastagem para produção de gado de leite na região de Alturas de Nazareno (Figura 20). Conforme verificado no capítulo 1, nessa área há ocorrência de solos do grupo 3, onde os conteúdos naturais de metais pesados são muito elevados (Tabela 6).

5.4.1. Caracterização da área de estudo

A região de Alturas de Nazareno encontra-se no centro da província de Mayabeque, no ocidente de Cuba. Ocupa uma área de 71.261,5 há. Esta região começa com uma pequena unidade estrutural-tectônica do tipo *horst*, de topo plano, correspondendo ao grupo de regiões de Alturas de Bejucal – Madruga – Coliseo que desce bruscamente por um escape bem definido até uma área plana, desenvolvida sob um leito de rocha (zócalo), ligeiramente dissecada (H= 100 – 120m) (ITURRALDE-VINENT, 2011).

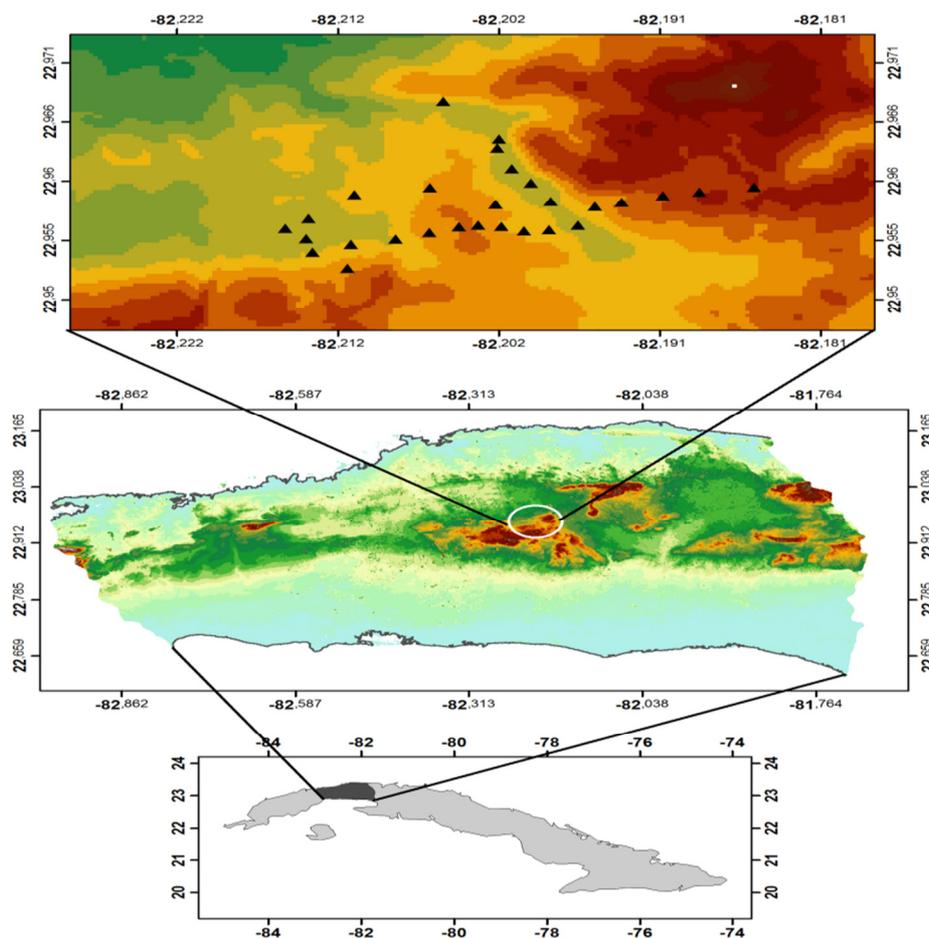


Figura 20. Localização das Alturas de Nazareno e pontos de amostragem.

Esta região apresenta uma precipitação anual que ultrapassa a 1580 mm (INSMET 2012), caracterizando este agroecossistema como um dos mais úmidos de Cuba. As temperaturas mínimas absolutas anuais apresentam valores médios de 19,5 °C. A máxima absoluta anual é de 26,33 °C e a média anual de 23,47 °C.

Litologicamente, os solos dessa região estão sustentados por rochas calcárias e outros materiais carbonatados com distinto grau de impurezas (GONOU, 1997; FEBLES, 2007). Este subdistrito é considerado parte do Paleomargem Continental das Bahamas, onde afloram as rochas carbonatadas do Eoceno inferior (P_2^3) ao Mioceno inferior (N_{11}) (ALBEAR E ITURRALDE - VINENT 1985), em uma combinação heterogênea com outras rochas muito diferentes (Tabela 10), como rochas carbonatadas muito porosas, margas (rocha calcária 35-60% de argila) e arenito (CAMPOS et al., 2004) e de forma subjacente se encontram as rochas ultramáficas do tipo Ofiolitas da formação Capdevila (P_{23}).

Tabela 10. Principais rochas na formação de elúvios ferralíticos dos solos nas Alturas de Nazareno. Província Mayabeque.

Rochas	Características	Referências
Grupo Nazareno (NZ)		
Aleuritas	Formada por grão de quartzo angular e sub-angular, com alguns fragmentos de plagioclásio, mica, minerais escuros. A proporção relativa das distintas litologias é variável, com predomínio das rochas calcárias ou sequências de rochas calcárias – aleuritas – argilitos.	Albear e Iturralde, 1982
Formação Capdevila (Subjacente Ao Grupo Nazareno) Eoceno Inferior		
Ofiolitas	São associações de rochas ultramáficas, máficas e máfico – vulcânicas.	
Grauvacas	Formadas por micas, feldspatos e outros constituintes do granito, incluindo o quartzo (embora em proporções muito menores); todos esses elementos encontram-se unidos por um cimento também detrítico.	Bronnimann y Rigassi, 1963
Formação Husillo (HS)		
Rocha calcária cristalina e sedimentar	Afloramentos em pedreiras a céu aberto de Camoa e Somorrostro de cor cinza claro e preto.	Bronnimann y Rigassi, 1963

Os solos predominantes são do Agrupamento Ferralítico tipo Rojo (Paneque et al., 1991) ou Ferralsol Rhodic na World Reference Base (2006) e Pardo Sialítico tipo Pardo con Carbonatos, como também se encontram o agrupamento Húmico tipo Rendzina Roja e Fersialítico tipo Fersialítico Pardo rojizo (Tabela 11), estes se caracterizam por uma diversidade biológica funcional, ao amparo da regeneração natural do componente arbóreo, com espécies “cicatrizadoras” como o marabú (*Dichrotechysglomerata*), aroma (*Acacia farmesiana*), palmeira (*Roystonea regia*) que atuam em pousio induzido e propiciam certa resiliência ou estabilidade nos processos, com alguma independência da energia do relevo (FEBLES, 2014). Possuem relações médias de SiO_2/Al_2O_3 y SiO_2/R_2O_3 em argila menor de 2, CTC baixa e pH ligeiramente ácido (DELGADO, 1987; IZQUIERDO et al., 1990; ALEVA, 1994; VARGAS, 2009).

Tabela 11. Principais tipos de solos e superfície ocupada nas Alturas de Nazareno.

Tipo (Paneque et al., 1991)	Superfície (ha)	World Reference Base (2006)	Nova versão de Classificação (Hernández et al., 1999)
Ferralítico Rojo típico	38 106.496	Ferralsol Rhodic	Agrupamento Ferralítico. Tipo rojo
Pardo con Carbonatos	24 658.760	Cambisol Calcic	Agrupamento Pardo sialítico. Tipo pardo
Rendzina Roja	5 823.987	Feozem - Calcaric- Rhodic - Skeletic	Agrupamento Húmico. Tipo rendzina
Fersialítico Pardo Rojizo	2 634.142	Cambisol Chromic-Humic	Agrupamento Fersialítico. Tipo Fersialítico Pardo rojizo

5.4.2. Procedimento de amostragem de solo e planta

Em função do relevo e tipo de solo, foram selecionados 45 pontos distribuídos em uma área de pastagem natural (Figura 20). Em cada ponto, foram coletadas amostras de terra nas profundidades de 0 - 20 e 20 - 40 cm, efetuando-se o georreferenciamento através de um GPS (Global Position System), modelo Garmin.

No entorno dos pontos, foram coletadas amostras das espécies vegetais predominantes com a finalidade de avaliar o potencial de transferência de metais pesados do solo para as plantas e os riscos de introdução na cadeia alimentar. Entre as espécies predominantes estão *Sporobolus indicus* (L.) R. Br; *Dichanthium caricasum* (L); *Paspalum notatum* Flüge; *Panicum maximum* todas da Família Poaceae; *Cordia globosa* (Jacq) HBK da Família Boraginaceae; *Lantana camara* (L) da Família Verbenaceae; *Acacia farnesiana* (L) Will da Família Mimosaceae.

As amostras de solo foram secadas ao ar, trituradas em almofariz de ágata e peneiradas, utilizando-se uma peneira de malha de nylon, com abertura de 210 µm. As amostras de plantas foram secadas na estufa com circulação de ar a 70°C, até peso constante e moídas em moinho de facas.

Posteriormente, as amostras de solo e plantas foram levadas ao laboratório de Química e Poluição de Solo do Departamento de Solos na Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro.

As análises químicas e físicas de caracterização das amostras dos solos foram realizadas conforme procedimento analítico adotado por DONAGEMMA et al., (2011).

5.4.3. Determinação dos teores de metais pesados nos solos

Os teores pseudototais de metais pesados foram determinados a partir de digestão, com o Digestor MARS Xpress®, pela Norma ISO/DIS 12914, (2012). Após o processo de digestão, os extratos foram avolumados para 25 ml com água destilada em tubos de ensaio e submetidos à filtração lenta e armazenados em frascos tipo Falcon.

Para determinação das concentrações dos elementos, os extratos foram analisados em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica marca Variam SpectrAA 55B. Os limites de detecção e quantificação foram determinados conforme descrito no capítulo 1.

5.4.4. Fracionamento geoquímico dos metais pesados

Foi realizado o fracionamento geoquímico (extração sequencial) conforme preconizado pelo método BCR (Community Bureau of Reference) desenvolvido por URE et al., 1993, utilizado no trabalho de SAHUQUILLO et al., 1999. Este método avalia a distribuição de metais pesados em quatro formas químicas que serão descritas a seguir: [F1]-Fração ácido solúvel; [F2]-Fração reduzível (ligada aos óxidos de manganês e Ferro amorfo); [F3]-Fração oxidável (ligada à matéria orgânica e sulfetos) e Fração residual [F4]-(obtida por diferença do total onde: $F4 = \text{Pseudototal} - (F1 + F2 + F3)$). Detalhes do procedimento de fracionamento geoquímico foi apresentado no Capítulo 2.

5.4.5. Determinação dos teores de metais pesados nas plantas

Os teores totais de metais pesados nas plantas foram determinados a partir de digestão nítrica em sistema fechado, através de radiação microondas em aparelho Marx Xpress, segundo EPA 3052 (USEPA, 1996).

Foram adicionadas 10 ml de ácido nítrico (HNO_3 (65%)) a 0,5 g de material vegetal previamente moído e colocado em tubo de teflon para micro-ondas.

Após o processo de digestão, os extratos foram avolumados para 25 ml com água destilada em tubos de ensaio e submetidos à filtração lenta e armazenados em frascos tipo falconde polietileno.

Para determinação das concentrações dos elementos, os extratos foram analisados em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica marca Variam SpectrAA 55B.

Para o controle de qualidade das análises foi avaliado as taxas de recuperação dos elementos em amostras certificadas: NIST SRM 2709a, San Joaquin Soil e NIST – 1573a (Tomato Leaves) que foram consideradas adequadas.

5.4.6. Análises estatísticas

A análise estatística descritiva dos teores de metais foi realizada por parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão e coeficiente de variação) através da planilha de cálculo do Microsoft® Office Excel®.

A determinação dos coeficientes de correlação de Pearson foi realizada no programa computacional SAS (2010), considerando um nível de significância estatística de 5% e de 1% de probabilidade.

Para os procedimentos multivariados foram utilizadas a análise de agrupamento e análise discriminante. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 8.2 (SAS, 2002).

Na análise de agrupamento foi utilizada como medida de similaridade a distância Euclidiana e como algoritmo de aglomeração foi adotado o método hierárquico de Ward, que minimiza a soma de quadrados (SQ) dentro dos grupos de maneira a formar grupos mais homogêneos em cada etapa de aglomeração (HAIR et al., 2005). Para isso, utilizou-se como variáveis de agrupamento os valores médios pseudototais de Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn e as frações geoquímicas, bem como, os atributos do solo onde os dados foram padronizados para média 0 e variância 1, após foram gerados os gráficos. Para a interpretação e junção dos grupos, foi adotada como ponto de corte a distância de ligação que fosse superior a 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação Ward (0,08) entre todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985). Para a seleção do número adequado de grupos, realizou-se à Validação Cruzada na Análise Discriminante, assumindo igualdade da matriz de covariância e probabilidades de classificação iguais para os grupos.

Foi utilizado o programa SAGAGIS versão 2.2.0 para plotar os pontos pertencentes a cada grupo formado sobre o mapa de solos das Alturas de Nazareno (PANEQUE et al., 1991), sendo assim, possível visualizar a distribuição espacial e identificar aproximadamente o(s) tipo(s) de solo predominantes em cada grupo.

5.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.6.1. Análise de correlação dos teores pseudototais de metais com os atributos dos solos

Na Tabela 12 são apresentados os resultados das análises de correlação linear de Pearson ($p \leq 0,05$) entre os teores pseudototais e disponíveis de Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Fe e Mn com os atributos de solo.

Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson, entre os teores de metais pseudototais e disponíveis e os atributos do solo.

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Mn	Cr
Zn	1							
Cu	0,85**	1						
Ni	0,93**	0,81**	1					
Pb	0,62**	0,57**	0,70**	1				
Cd	0,83**	0,71**	0,76**	0,57**	1			
Fe	0,69**	0,79**	0,74**	0,81**	0,63**	1		
Mn	0,22	0,32*	0,20	0,37*	0,31	0,52**	1	
Cr	0,83**	0,63**	0,85**	0,63**	0,57**	0,57**	0,01	1
Zndis	-0,18	-0,08	-0,21	0,01	0,01	-0,10	-0,04	-0,19
Cudis	0,20	0,29	0,31	0,29	0,31	0,33	-0,06	0,10
Nidis	-0,30*	-0,40*	-0,32	-0,36*	-0,36*	-0,69**	-0,58**	-0,16
Cddis	0,52**	0,44**	0,48**	0,37	0,77	0,32	0,15	0,31*
Fedis	-0,27	-0,26	-0,26	-0,33	-0,19	-0,53	-0,27	-0,31*
Mndis	0,11	0,14	0,14	0,45**	0,27	0,35*	0,28	0,05
Crdis	0,19	0,06	0,17	0,10	0,04	0,11	-0,11	0,43
pH	-0,45**	-0,56	-0,45**	-0,59**	-0,59**	-0,77**	-0,44**	-0,29
P	0,11	0,22	0,07	0,15	0,07	0,21	0,10	0,12
K	-0,14	-0,28	-0,13	-0,08	-0,16	-0,26	0,27	-0,19
Ca	-0,29*	-0,43**	-0,29*	-0,26	-0,44**	-0,41**	0,13	-0,25
Mg	-0,05	0,02	-0,12	0,06	-0,05	0,15	0,39	-0,24
H+Al	0,34	0,44**	0,31	0,45**	0,49**	0,62**	0,35*	0,12
Na	-0,14	-0,23	-0,14	-0,10	-0,33	-0,14	0,37	-0,13
C	0,17	0,03	0,05	0,09	0,03	-0,08	0,05	0,13
MO	0,17	0,03	0,05	0,09	0,03	-0,08	0,05	0,13
SB	-0,29	-0,43**	-0,30	-0,26	-0,44**	-0,39*	0,15	-0,26
T	-0,27	-0,40	-0,28	-0,21	-0,41	-0,34	0,22	-0,26
are	-0,64**	-0,67**	-0,68**	-0,64**	-0,57**	-0,77**	-0,35	-0,57**
sil	-0,38	-0,50**	-0,41**	-0,50**	-0,45**	-0,74**	-0,28	-0,24
arg	0,54**	0,63**	0,58**	0,61**	0,55**	0,83**	0,34	0,41*

* significativo a 5% de probabilidade; ** significativo a 1% de probabilidade. H+Al- acidez potencial; C- carbono orgânico; MO-matéria orgânica; SB-soma de base; T= CTC (CTC a pH 7,0); are- areia; sil- silte; arg- argila.

Em geral, os metais apresentaram correlações positivas e altamente significativas entre si. Os maiores coeficientes de correlação obtidos foram: entre Zn e Ni ($r = 0,93^{**}$); Zn e Cu ($r = 0,85^{**}$); Zn e Cd ($r = 0,83^{**}$); Zn e Cr ($r = 0,83^{**}$); Ni e Cr ($r = 0,85^{**}$), Ni e Cu ($r = 0,81^{**}$), sugerindo a ocorrência associada destes metais nestes solos.

O Fe apresentou correlação positiva e altamente significativa ($p < 0,01$) com todos os metais, sendo o Pb o que teve a maior correlação ($r = 0,81^{**}$) sugerindo elevada afinidade geoquímica como observado no estudo realizado por COSTA (2013) e LIMA, (2015). O Fe, assim como, o Mn são os metais que, normalmente, aparecem em maior quantidade nos solos. Suas concentrações no solo, em geral, são muito superiores que a dos demais elementos, especialmente do Fe (FADIGAS et al., 2006). Tem sido relatada a acumulação de Ni, Zn, Cu e outros metais em óxidos de Fe e/ou Mn (MCKENZIE, 1989). Correlações de Fe e Mn com metais têm sido relacionadas à formação de óxidos secundários que têm alta capacidade de adsorver metais (BURAK et al., 2010). Entretanto, neste estudo o Mn, apresentou correlação significativa apenas com Fe, Pb e Cu, porém baixa. A baixa correlação foi devido a menor ocorrência de óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Mn nos solos representativos das províncias Mayabeque e Artemisa, Cuba (Tabela 9).

O pH e o cálcio trocável apresentaram correlações negativas com os teores dos metais, sugerindo uma maior influência da rocha calcária nos solos com teores inferiores de metais.

O fósforo (P), o carbono (C) e a matéria orgânica não apresentaram correlações com nenhum dos metais, exceto o Fe que apresentou correlação negativa com o C e MO. Podendo assim, serem excluídos das análises estatísticas, visto que, não influenciaram na variação geral dos teores de metais pesados.

Os resultados não foram significativos para o potássio (K) e o sódio (Na), esses atributos tiveram o mesmo comportamento apresentando correlações negativas com todos os metais, exceto com o Mn que teve correlação positiva.

O valor T = (CTC a pH 7,0), apresentou uma correlação negativa e não significativa com todos os metais.

Os atributos areia (are) e silte (sil) tiveram correlações negativas com todos os metais, sendo a areia a que apresentou os maiores valores. Entretanto, a argila (arg) teve correlações positivas e significativas com todos os metais, sendo as mais elevadas com o teor de Fe. Correlações positivas entre os conteúdos de argila e o teor de Fe têm sido encontradas por FADIGAS, (2002) ao estudar 162 amostras de 81 perfis das principais classes de solos no Brasil. A relação encontrada entre os metais e o teor de argila também tem sido citada em outros estudos (LAVADO et al., 1998).

As correlações elevadas entre os metais e, principalmente, com o Fe e argila demonstram, claramente, que todos os metais apresentaram a mesma origem litogênica e estavam associados ao Fe. Entretanto, as correlações desses metais com o pH e cálcio trocável foram também significativas, porém negativas. Dessa forma, os solos, dessa região, mais argilosos, ricos em Fe e com maior grau de acidez deverão apresentar os teores mais elevados de metais pesados.

Conforme apresentado, anteriormente, os solos mais representativos da região de Alturas de Nazareno estão suportados, litologicamente, sobre rochas calcárias e outros materiais carbonatados com diferentes graus de impurezas e de forma subjacente se encontram as rochas ultramáficas do tipo Ofiolitas ricas em mineirais ferromagnesianos (máficos) (GONOU, 1997; FEBLES, 2007). As correlações negativas entre teores de metais pesados e o pH e Ca e positivas, principalmente, com o Fe e argila demonstram que as condições de relevo que favoreceram uma maior velocidade de dissolução da rocha calcária e, conseqüentemente, uma maior intensidade de “fertilização” desses solos, pela maior expressão do intemperismo da rocha ultramáfica subjacente, propiciaram a formação de solos com teores mais elevados de metais. Geralmente, os solos oriundos de rochas básicas têm teores de metais mais elevados (FACCHINELLI et al., 2001; FADIGAS, et al., 2006).

5.6.2. Classificação das amostras em grupos

A Figura 21 apresenta o dendrograma resultante da análise de agrupamento, realizada a partir dos teores pseudototais de Cu, Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Mn e Fe (valores médios das três repetições analíticas) das 90 amostras de solo.

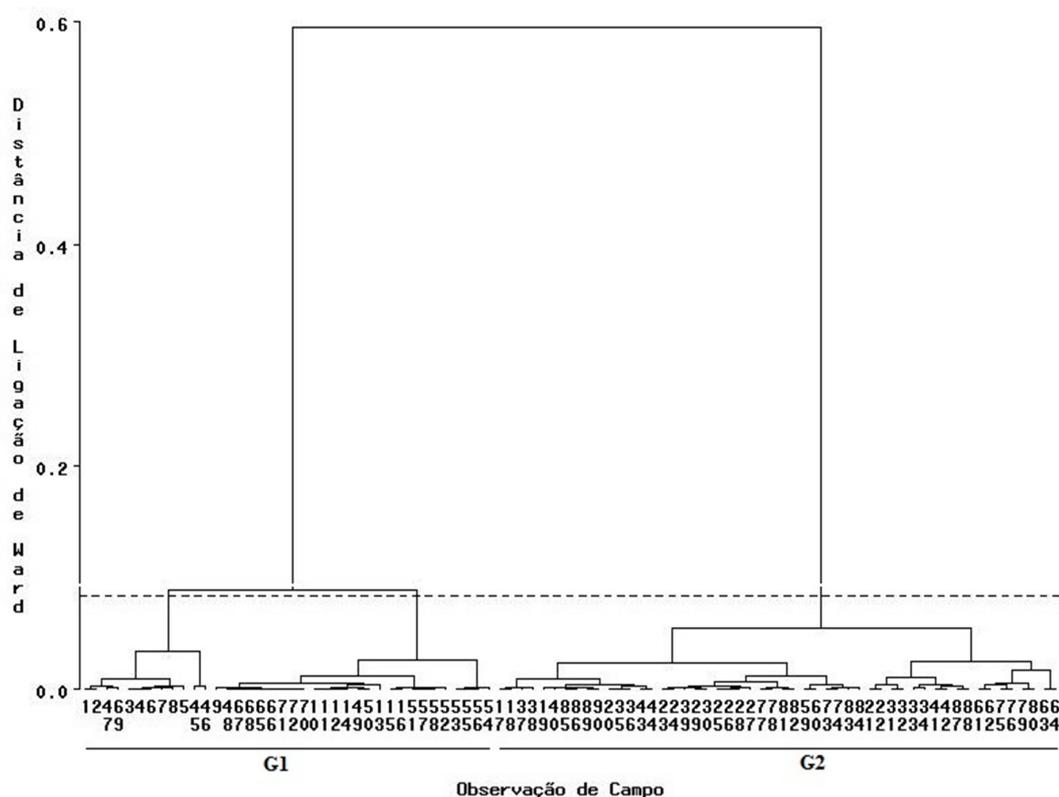


Figura 21. Dendrograma formado pela Análise de Agrupamento com o método de Ward e distância Euclidiana em função dos teores pseudototais dos metais, as frações geoquímicas e os atributos dos solos.

Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendrograma a distância de ligação de 0,08. Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (MILLIGAN e COOPER, 1985). Sugerindo assim, a formação de 2 a 3 grupos.

O resultado proveniente do agrupamento foi submetido à Validação Cruzada na Análise Discriminante, com o objetivo de avaliar a taxa de erro geral da distribuição das amostras nos grupos (Tabela 19). Observou-se que a formação de três grupos seria adequada, visto que, apresentou uma baixa taxa de erro geral (< 5%). No entanto, decidiu-se pela formação de dois grupos, porque permitiria uma distribuição das amostras dentro dos grupos mais homogênea. Diante disso, os grupos formados foram: Grupo1 (G1) com 38 observações, Grupo 2 (G2) com 52 observações, totalizando 90 amostras.

Tabela 13. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos distintos números de grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo				Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	
2	38	52	—	—	0,00%
3	12	26	52	—	5,56%
4	12	26	34	18	9,80%

5.6.3. Caracterização dos grupos

Os dados padronizados (média igual a 0 e variância 1), para cada grupo, dos teores de metais e dos atributos do solo, são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.22**. Na Tabela 14 estão apresentados os valores das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos teores de metais pesados e dos atributos dos solos em cada grupo.

De acordo com a Figura 22 e a Tabela 14, observa-se que o Grupo 1 (G1) é o que apresenta os menores teores de metais pesados e os maiores valores, principalmente, de pH (7,4) e Ca ($29,0 \text{ cmol}_e/\text{dm}^3$). Teores mais elevados de: K ($19,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$); Mg ($1,0 \text{ cmol}_e/\text{dm}^3$), Na ($0,08 \text{ cmol}_e/\text{dm}^3$); valor S ($20,9 \text{ cmol}_e/\text{dm}^3$), e valor T ($22,7 \text{ cmol}_e/\text{dm}^3$), areia ($175 \text{ g}/\text{kg}^{-1}$) e silte ($425 \text{ g}/\text{kg}^{-1}$) também foram observados.

Esses resultados ratificam os obtidos na correlação de Pearson (Tabela 12), em que os atributos pH e cálcio trocável, apresentaram correlação negativa e significativa com a maioria dos metais pesados para o grupo 1.

Entretanto, o grupo 2 (G2) apresenta os maiores conteúdos de metais pesados, e principalmente, de Fe como também os maiores valores de P, acidez potencial (H+Al), C, MO. Neste grupo, verifica-se também os menores valores de pH, K, Ca, valor S, T(CTC), areia e silte (Tabela 14).

As diferenças entre os teores de ferro nos dois grupos de solo é bastante expressiva (Tabela 14). O teor de Fe no grupo 2 ($105.821 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$) é cerca de 2,4 vezes superior ao do grupo 1 ($43.533 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$).

Para Cd, a média das concentrações das amostras no grupo 2 é de $10,2 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$, cerca de 5 vezes a média do grupo 1 ($2,2 \text{ mg}/\text{kg}^{-1}$). Este valor é extremamente elevado e muito próximo do valor de referência dos solos do grupo 3, representativos das províncias de Mayabeque e Artemisa, conforme verificado no capítulo 1 (Tabela 7), e muito superior (mais de 3 vezes) ao valor de investigação para solos brasileiros segundo CONAMA, (2009).

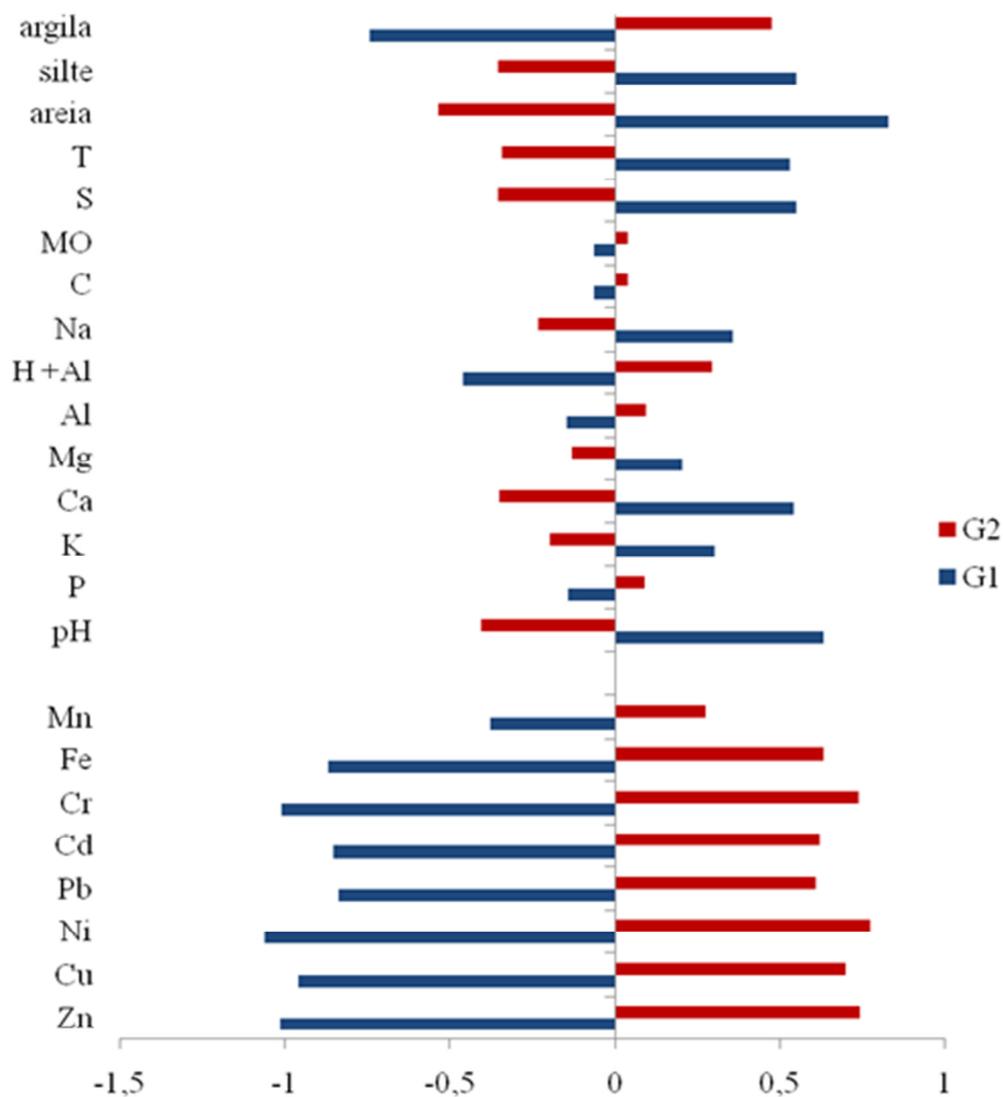


Figura 22. Médias padronizadas das concentrações de metais pesados e dos atributos do solo nos dois grupos formados pela análise de agrupamento.

Os teores médios de Zn no grupo 2 também são bem mais elevados quando comparados com o grupo 1 (Tabela 14). No G1, a concentração foi de $99,8 \text{ mg/kg}^{-1}$ e no G2 foi de $381,3 \text{ mg/kg}^{-1}$, cerca de 4 vezes maior. Proporção semelhante, a do Cd e Zn, entre as médias dos grupos 2 e 1, também foi verificada para Ni. A média do grupo 2 foi cerca de 4 vezes superior a do grupo 1. O teores de Pb e de Cr apresentam uma proporção inferior, entre os grupos 2 e 1, das verificadas para Cd, Zn e Ni. Para Pb e Cr, as médias verificadas foram de 2,5 superiores ao grupo 1.

Conforme verificado para o Cd, os valores observados para Zn, Ni, Pb e Cr estão muito próximos dos encontrados para o valor de referência dos solos do grupo 3 representativos das províncias de Mayabeque e Artemisa (Tabela 7, Capítulo 1). No entanto, para o grupo 1, as médias são muito semelhantes as encontradas para os solos de referência também do grupo 1 (Tabela 7).

De uma maneira geral, os solos de referência do grupo 1 (Capítulo 1) pertencem aos tipos: Pardo con carbonato (sob rocha calcária margosa), Fersialítico Pardo rojizo (sobre rocha calcária dura fragmentada), Ferralítico Rojo típico humificado (sob rocha calcária),

Ferralítico Amarillento (sob rocha calcária dura fragmentada), Gley Ferralítico amarillento (sob elúvios de rocha calcárias), Húmico Carbonático (sob rocha calcária margosa). Verifica-se que todos esses solos apresentam, possivelmente, na sua pedogênese uma influência da rocha calcária. Este grupo (G1) é o que apresenta os menores teores de metais pesados entre os 4 grupos de referência de acordo com apresentado no capítulo 1, sendo que os solos da região de Alturas de Nazareno pertencentes ao outro grupo 1 também apresentam teores mais baixos de metais e valores mais elevados de pH e Ca. Os solos que foram classificados como grupo 3 dos solos de referência (capítulo 1) eram do tipo Ferralítico Rojo e apresentavam os mais elevados teores de Fe. Nos solos do grupo 2 da região de Alturas de Nazareno também são os que apresentam os maiores teores de Fe e dos metais Cd, Zn, Cu, Cr, Pb e Ni.

Verifica-se no mapa de solos da região de estudo (Figura 23) que 90,4% das amostras do G2 pertencem ao tipo de solo Ferralítico Rojo e 84,2% das amostras do G1 são dos tipos Pardo con carbonato, Pardo sin carbonato e Húmico Carbonático. Conforme discutido, anteriormente, os solos do tipo Ferralítico Rojo são os que apresentam os teores mais elevados de Fe e metais pesados, corroborando com as discussões já realizadas. Para o G2, os tipos de solos predominantes ratificam as características já descritas, como: menores teores de metais pesados e maiores de pH e cálcio trocável.

As diferenças nas concentrações de MP nos dois grupos de solos da região de Alturas de Nazareno, de acordo com FEBLES et al., (2009), dependem, especialmente, da composição química – mineralógica das rochas. Esse processo pode ser muito lento, como ocorre nas Ofiolitas, que é uma rocha ultrabásica e está localizada de forma subjacente à rocha calcária. Nesta rocha, a morfogênese pode até mesmo inibir a edafogênese, produto dos elúvios que são erodidos.

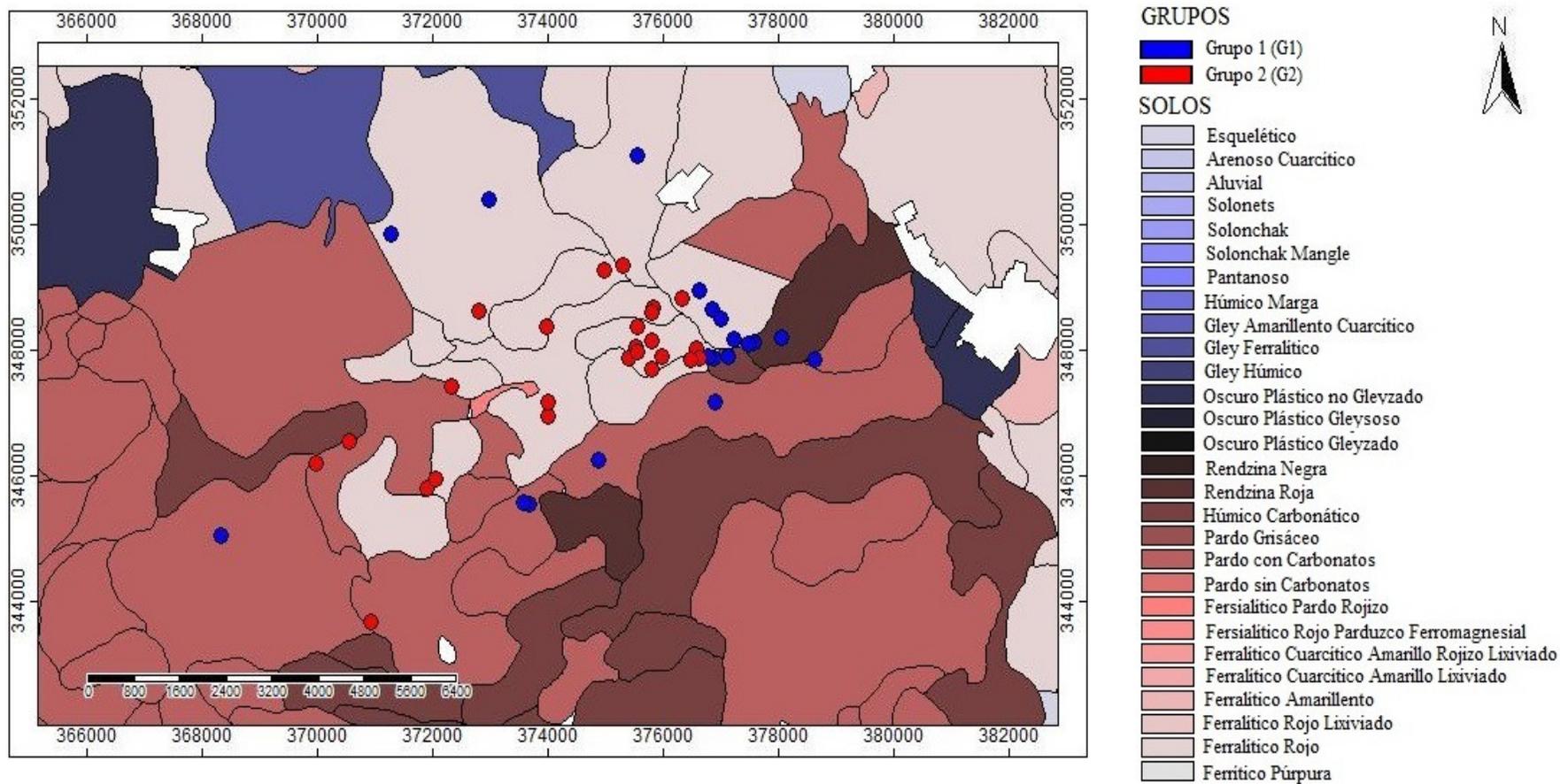


Figura 23. Mapa de solos da região de Alturas de Nazareno com os pontos dos grupos formados.

Uma característica importante, em ambos os grupos de solos, é sua evolução em direção à rocha mãe. Os solos dos dois grupos não tem horizonte C, e, geralmente, apresentam uma transição abrupta do horizonte B até a rocha calcária subjacente (Figura 24). Esta transição ocorre, na maior parte dos casos, por uma camada muito fina, determinada pela sua reação ao ácido, o que é semelhante à alteração descrita por LAMOUREUX (1972) no Líbano e por BOSCH et al., (1984) nos solos Ferralíticos de Cuba. Esta camada, localizada a uma profundidade de 20 - 30 cm, contém os resíduos da rocha Ofiolita, ultrabásica (rica em minerais ferromagnesianos), com proporções consideráveis de Ni, Zn, Cd, Cr, Pb e principalmente, Fe, entre outros elementos.

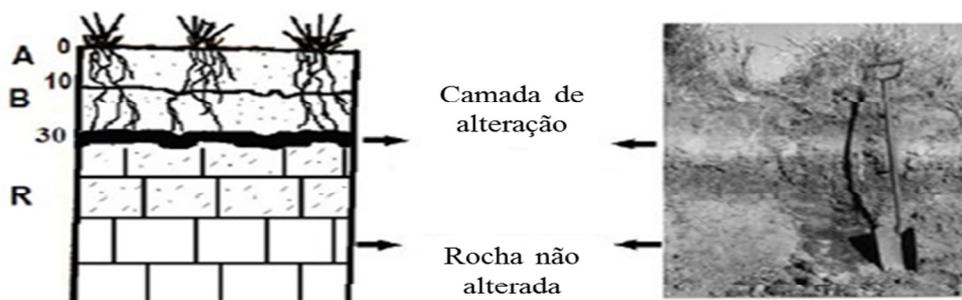


Figura 24. Esquema da camada de alteração, geralmente associada a minerais primários e secundários enriquecidos com MP.

Dessa forma, as características dos solos de ocorrência na região de Alturas de Nazareno são influenciadas pela velocidade de dissolução da rocha calcária, o grau de impurezas destas e o tempo decorrido, o que tem sido corroborado nos estudos de ORTEGA (1984) e JAIMEZ e ORTEGA (2001) em regiões semelhantes.

Conforme assinalado por CAMACHO et al., (1980) e CAMACHO et al., (1985), para algumas rochas calcárias estudadas em Cuba, estes elementos enriquecem os processos de intemperismo com MP, onde se encontra a maior proporção das raízes. Isto foi confirmado com os resultados deste trabalho, onde existe uma boa correspondência entre a mineralogia das rochas e os solos.

Ressalta-se que, em alguns casos, estes solos podem ser classificados como “contaminados”. No entanto, estas concentrações foram encontradas de maneira natural, devido à presença destes elementos nos constituintes minerais das rochas e pelos ambientes geológicos de formação, o que coincide com resultados encontrados no capítulo 1.

Tabela 14. Análise descritiva dos teores pseudo-totais de metais pesados e atributos químicos e físicos dos solos em cada grupo formado.

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Fe	Mn	Cr	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	Na	C	MO	S	CTC	areia	silte	argila
	mg kg ⁻¹									mg/dm ³			cmol c/dm ³			%	g/dm ³	cmol c/dm ³		g kg ⁻¹		
G1																						
Média	99,8	66,9	78,8	17,3	2,2	43533	1456	103,2	7,4	24,9	29,0	19,7	1,0	1,9	0,08	1,6	27,6	20,9	22,7	175	425	399
Mediana	81,8	59,2	63,8	12,6	1,1	33491	1036	106,3	7,9	5,5	18,0	17,7	0,9	0,0	0,07	1,6	26,9	19,4	21,1	220	448	265
Desv pad	58,4	33,1	43,0	12,3	2,8	28724	1493	40,4	0,9	54,8	37,5	12,1	0,8	2,2	0,03	0,6	10,3	12,1	10,4	98	139	215
Mínimo	34,1	17,9	26,7	2,0	0,2	5742	121	31,1	5,9	1,0	5,0	5,5	0,1	0,0	0,04	0,7	11,7	6,8	10,1	18	197	175
Máximo	273,2	151,5	217,8	44,0	12,7	96946	7487	183,1	8,5	228,0	162,0	44,0	2,9	5,5	0,13	2,9	49,3	45,5	45,5	332	621	736
G2																						
Média	381,3	148,6	306,0	41,5	10,2	105821	2206	306,7	6,9	32,5	27,5	16,3	1,0	2,8	0,08	1,8	30,5	17,4	20,2	85	358	560
Mediana	363,7	153,2	306,1	40,3	9,4	105831	2183	303,6	6,8	28,5	20,5	11,1	1,0	3,1	0,06	1,8	30,5	12,3	15,5	85	353	566
Desv pad	89,6	23,2	54,8	11,2	4,2	26833	659	67,4	0,6	34,6	24,5	14,7	0,6	1,8	0,06	0,8	13,1	15,0	13,9	41	90	119
Mínimo	258,3	99,3	198,1	16,4	4,9	62271	1115	174,4	6,0	1,0	3,0	2,6	0,1	0,0	0,01	0,7	11,7	2,8	7,3	14	208	354
Máximo	622,0	189,2	447,3	62,3	20,8	220882	4059	537,0	8,1	192,0	98,0	56,9	2,3	6,0	0,26	3,5	60,0	58,8	58,8	173	504	758

5.6.4. Avaliação da distribuição dos metais nas diferentes frações geoquímicas (% do total)

Para cada grupo formado foi feita avaliação da distribuição dos metais nas diferentes frações geoquímicas (% do total).

Os dados padronizados (média igual a 0 e variância 1), para cada grupo e das diferentes frações químicas de metais, são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Na Tabela 15, estão apresentados os valores percentuais das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos dos solos em cada grupo.

Verifica-se na Figura 24 e Tabela 15, que no grupo 1 (G1) se encontram as maiores percentagens de Zn, Ni, Pb e Cr nas frações F1, F2 e F3. Nesse grupo, as percentagens na fração F3, de Cu e Cd, foram maiores para ambos metais.

Apesar do G1 apresentar as menores concentrações totais de metais (Figura 22 e Tabela 14), a maior percentagem nas frações F1 e F2 indica que a biodisponibilidade e mobilidade do Zn, Ni, Pb e Cr nesses solos pode ser maior. Segundo PASSOS et al (2010) na fração F1 os metais pesados encontram-se associados às frações químicas, hidrossolúvel, trocável (adsorção eletrostática) e carbonato (precipitação de metais a pH elevado) o que facilita sua mobilidades e introdução na cadeia alimentar. Conforme discutido, anteriormente, os valores de pH desses solos são mais elevados. Dessa forma, esses metais deverão apresentar uma maior associação com a forma química carbonato.

No Grupo 2 (G2) observa-se as maiores percentagens de metais (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd e Cr) na fração F4 (Figura 24 e Tabela 15). A elevada associação dos metais no G2 com a fração F4 é provavelmente, devido a ligações desses elementos aos minerais secundários associados à fração argila, principalmente, aos óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe (GRAF et al.,2007). Esse comportamento foi evidenciado na análise de correlação onde a argila teve correlações positivas e altamente significativas com todos os metais (Tabela 12). Esse resultado demonstra, claramente, que os metais nesse grupo, em condições naturais, apresentam, proporcionalmente, uma menor solubilidade. Segundo YUAN et al., (2004) e DANG et al., (2002) os metais associados com a fração residual são coprecipitados aos óxidos de Fe.

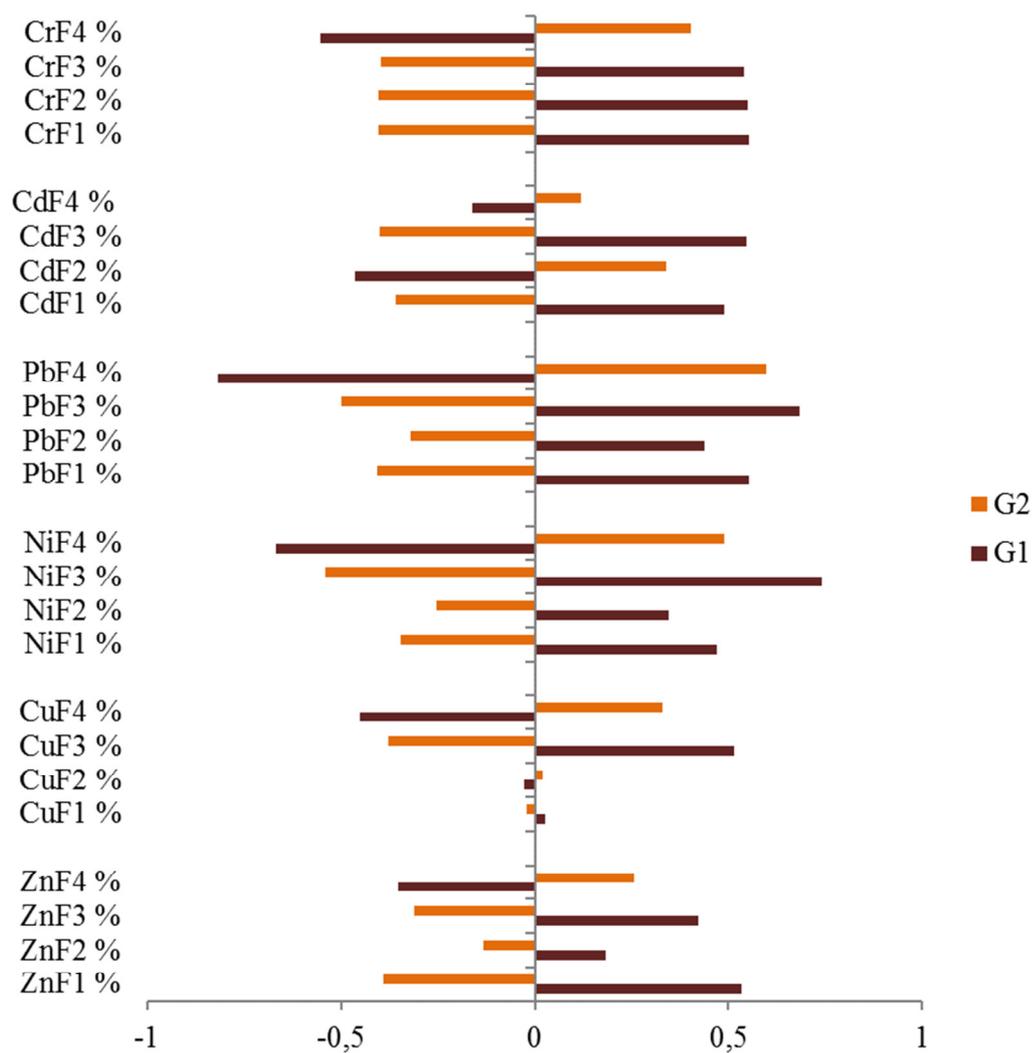


Figura 25. Médias padronizadas das frações geoquímicas nos dois grupos formados pela análise de agrupamento.

Tabela 15. Análise descritiva dos teores de metais pesados nas diferentes frações químicas para cada grupo formado.

	Zn				Cu				Ni				Pb				Cd				Cr			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
----- % do total -----																								
G1																								
Média	4	4	4	88	0	1	11	87	4	5	8	83	8	10	11	71	17	21	18	44	0	3	15	82
Mediana	2	1	3	94	0	0	11	87	1	1	6	88	4	1	8	77	17	15	18	44	0	0	7	92
Desv Pad	4	10	5	17	1	2	7	8	5	9	6	14	10	18	11	20	16	21	13	31	0	4	16	20
Mínimo	0	0	0	7	0	0	1	72	0	0	2	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	10
Máximo	18	52	22	99	4	9	25	99	20	45	26	98	41	83	35	96	67	82	38	94	2	15	73	96
G2																								
Média	1	2	2	95	0	1	6	92	1	1	2	96	0	1	1	98	7	35	7	50	0	0	4	96
Mediana	1	2	1	96	0	1	7	92	0	1	1	97	0	0	0	100	7	37	5	48	0	0	4	96
Desv Pad	1	1	1	2	0	2	3	3	1	1	2	3	1	2	2	5	5	12	7	13	0	0	2	2
Mínimo	0	0	0	88	0	0	2	83	0	0	0	91	0	0	0	80	0	9	0	29	0	0	1	89
Máximo	2	6	5	99	2	6	17	98	3	4	6	100	6	8	10	100	18	58	26	88	1	2	9	99

5.6.5. Avaliação de metais em plantas espontâneas da região de Alturas de Nazareno.

Dentre as espécies que demonstraram uma maior distribuição, destaca-se a espécie *Sporobolus indicus* (L), para o qual se decidiu-se determinar as concentrações de metais em plantas coletadas em cada grupo formado, anteriormente (Figura 21).

Os resultados para a fração F1 foram expressos em valores absolutos (mg/kg^{-1}) e relativos (% do total). Os dados padronizados (média igual a 0 e variância 1), para cada grupo na fração F1, são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Na tabela 16, estão apresentados os valores das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos metais na fração F1, em mg/kg^{-1} , e os teores nas folhas de plantas de *Sporobollus indicus* coletadas em cada grupo (mg/kg^{-1}).

Na figura 25 observa-se para o grupo 1, as maiores percentagens dos metais na fração F1, exceto para o Pb onde as percentagens foram muito próximas para os dois grupos. Entretanto, quando se avalia as médias absolutas (mg/kg^{-1}) (Tabela 16), verifica-se que as concentrações mais elevadas de Zn, Cu, Cd, Fe e Mn foram observadas no G2. Apenas o Ni e o Pb tiveram maior concentração na fração F1 do G1. Embora as percentagens sejam mais elevadas na F1, para o G1, as concentrações absolutas desses elementos eram bem mais elevadas no G2, resultando em maior disponibilidade para as plantas de Zn, Cu, Cd, Fe e Mn nesse grupo. Como as percentagens na F1 para Ni e Pb eram mais expressivas a concentração absoluta nessa fração foi também maior.

As concentrações de metais foram mais elevadas (exceto Ni) nas folhas de *Sporobollus indicus* coletadas nos solos do G2. Os teores de Zn nas folhas no G2 é cerca de 4 vezes mais elevado do que no G1. Para o Cd, essa concentração é cerca de 10 vezes superior (Tabela 16). Estas concentrações mais elevadas estão diretamente, relacionadas com as quantidades disponíveis desses metais nos solos do G2 (BOIM, 2014).

O comportamento da espécie *Sporobollus indicus* (L) indica que para o grupo 1 (G1) há um menor risco de transferência desses metais para a cadeia alimentar, visto que a planta apresentou os menores teores desses elementos nas folhas (Tabela 16). Entretanto, para o grupo 2 (G2) o comportamento da espécie *Sporobollus indicus* (L) foi diferente, esse grupo apresenta as maiores concentrações de metais pesados nas folhas. Ressalta-se que o Cd, segundo *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR,.) é considerada a sétima substância mais tóxica ao homem.

Considerando-se que a região de Alturas de Nazareno é uma região produtora de leite, e que a espécie *Sporobollus indicus* (L) é utilizada na alimentação pelos animais, em pastejo direto, outras pesquisas deverão ser desenvolvidas para avaliar os níveis de metais pesados no leite e na carne produzida na região.

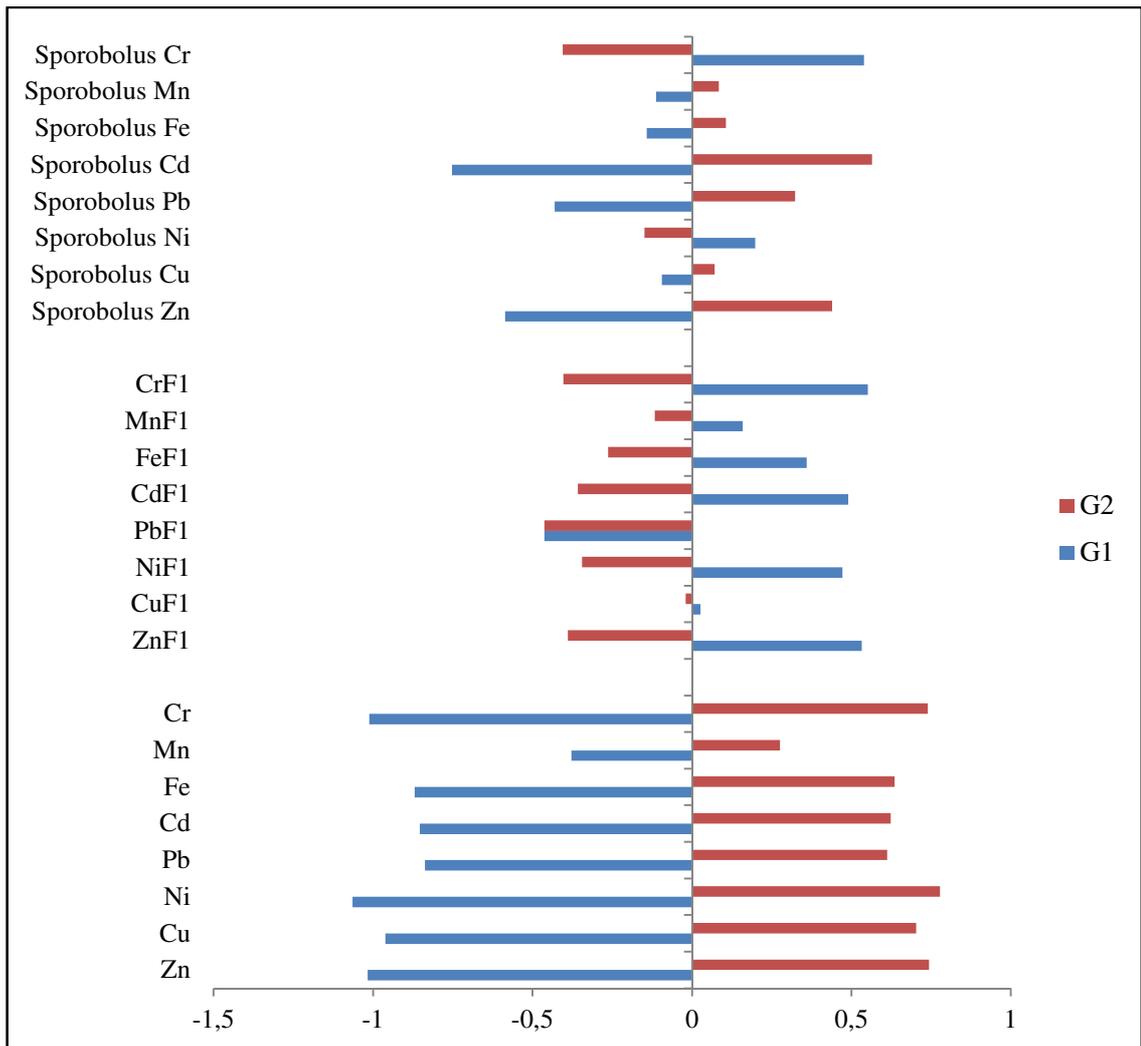


Figura 26. Médias padronizadas das frações geoquímicas nos dois grupos formados pela análise de agrupamento.

Tabela 16. Análise descritiva dos teores (mg/kg^{-1}) biodisponíveis dos metais nos solos e as concentrações na folha de *Sporobolus indicus* (L) nos dois grupos formados

	Zn F1	Cu F1	Ni F1	Pb F1	Cd F1	Fe F1	Mn F1	Cr F1	Zn Planta	Cu Planta	Ni Planta	Pb Planta	Cd Planta	Fe Planta	Mn Planta	Cr Planta
----- mg/kg^{-1} -----																
G1																
Média	2,5	0,2	1,9	0,8	0,2	1,6	41,5	0,3	237,5	4,4	2,6	4,6	1,4	197,9	79,2	2,1
Mediana	1,6	0,0	0,8	0,5	0,1	0,8	34,2	0,1	36,3	4,1	2,7	5,2	1,3	179,1	56,3	0,4
Desv Pad	2,5	0,3	2,3	0,9	0,1	1,6	27,6	0,3	356,7	0,7	0,3	2,5	1,4	76,8	66,1	3,3
Mínimo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,5	0,0	26,8	4,0	2,3	1,8	0,1	132,3	27,6	0,0
Máximo	11,5	1,0	6,1	2,7	0,5	4,1	119,6	1,1	649,3	5,2	2,8	6,7	2,8	282,3	153,7	5,9
G2																
Média	3,6	0,6	1,6	0,1	0,8	1,9	78,8	0,1	813,4	4,6	2,3	7,3	13,9	245,8	87,5	0,0
Mediana	2,7	0,4	0,7	0,0	0,7	1,0	69,4	0,0	921,0	4,0	1,9	7,0	15,1	140,6	86,5	0,0
Desv Pad	3,3	0,7	2,2	0,4	0,6	1,7	57,7	0,3	597,4	1,8	1,3	4,2	9,5	263,5	24,5	0,0
Mínimo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,0	0,0	37,9	3,3	1,2	3,2	2,2	65,2	58,8	0,0
Máximo	14,1	3,3	8,1	2,0	2,6	5,9	267,4	2,2	1373,7	7,2	4,1	11,8	23,1	636,8	118,0	0,0

F1= fração química 1.

Planta = Planta (folha de *Sporobolus indicus*).

5. CONCLUSÕES

- Os metais pesados apresentaram correlações positivas e altamente significativas entre si demonstrando a mesma origem litogênica;
- O Fe e argila apresentaram as maiores correlações positivas com os teores de metais e o pH e cálcio tiveram correlações negativas;
- A separação das amostras em dois grupos expressou melhor a variabilidade existente entre os solos da região de Alturas de Nazareno;
- O G1 apresentou os menores teores de metais pesados e os maiores valores de pH e cálcio, estando essas características associadas, predominantemente, aos solos do tipo Pardo con carbonato, Pardo sin carbonato e Húmico Carbonático;
- O G2 teve os maiores conteúdos de metais pesados e Fe, correspondendo, principalmente com o solo do tipo Ferralítico Rojo;
- A espécie *Sporobolus indicus* (L) foi um bom indicador para estudar a possível transferência de metais pesados as plantas sendo o grupo 2 o de maior risco.

6. CONCLUSÕES GERAIS

- Os Valores de Referência dos solos representativos das províncias Mayabeque e Artemisa deverão ser separados em grupos para melhor expressar a variabilidade dos teores naturais de metais pesados;
- O pH, Ca, Fe, Mn, H+Al e Mg foram os atributos químicos que mais influenciaram na especiação dos metais nos solos representativos;
- O estudo dos fatores de variabilidade demonstrou que o tipo de solo influenciou nos níveis de metais pesados encontrados na região de Alturas de Nazareno;
- A espécie *Sporobolus indicus* (L) se mostrou como um bom indicador para estudos da variabilidade de metais pesados em solos;
- O uso de técnicas multivariadas se mostrou uma ferramenta adequada e promissora para a obtenção de Valores de Referência, estudos geoquímicos e de fatores de variabilidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F. & BERTON, R.S. Análise química do solo para metais pesados. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, p. 645–692, 2002.

AHNSTROM, Z. S., & PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. Soil Science Society of America Journal, 63(6), 1650-1658, 1999.

ALAGARSAMY, R. Geochemical variability of copper and iron in Oman Margin sediments. Microchemical Journal, 91(1), 111-117, 2009.

ALBEAR, J. F. DE, M. ITURRALDE – VINENT. Zonación estructuro-facial de las provincias de La Habana. En: Contribución a la Geología de las provincias de La Habana y Ciudad de La Habana, p.68-76, 1982.

ALEVA, G. J. Laterites. concepts, Geology, Morfology and chemistry . ISRIC The Netherlands, 1994.

ALFONSO, C. Y MONEDEROS M. Uso, Manejo y Conservación de los Suelos. Editor ACTAF. Primera Edición. ISBN 959-246-122-8. 66p, 2004.

ALLEONI, L. R. F., IGLESIAS, C. S. M., DE CASTRO MELLO, S., DE CAMARGO, O. A., CASAGRANDE, J. C., & LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais-DOI: 10.4025/actasciagron. v27i4. 1348. Acta Scientiarum. Agronomy, 27(4), 729-737, 2008.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Ed. Blackie Academic & Professional. New York, John Wiley & Sons, 1-39 p, 1990.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. London, Blackie A. & P., second edition, 386p, 1995.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M. & LÃ, O.R. Química dos metais pesados nos solos. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R. (ed.). Química e mineralogia do solo: Aplicações. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Parte II. v. 2. p. 249-312. 29, 2009.

ASCANIO, O. Compendio para el uso de la II Clasificación Genética de los suelos de Cuba, DGSF, MINAGRI, 189 p, 1980.

ASCANIO, O., M. RIVEROL, Y J. M. PÉREZ. Antecedentes históricos de la erosión como fenómeno de empobrecimiento de los suelos cubanos. Reporte de Investigación No. 8, Instituto de Suelos, Academia de Ciencias de Cuba, 13 pp, 1983.

BALLESTA, R.J., BUENO, P.C., RUBÍ, J.A.M. & GIMÉNEZ, R.G. Pedo-geochemical baseline content levels and soil quality reference values of trace elements in soils from the Mediterranean (Castilla La Mancha, Spain). Central European J. Geosciences 2:441, 2010.

BAIZE D, STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements *The Science of the Total Environment* vol 264, p. 127-139, 2001.

BARÓ. E. A. Los metales pesados en ocho perfiles de un vertisuelo gris amarillento de la zona del oriente de Cuba, 2011. Available: <http://www.inica.minaz.cu/trabajos/40ANIVERSARIO/tcc/t03.htm>. Consulted: 30/03/2011].

BARONA, A.; ROMERO, F. Distribution of metals in soils and relationships among fractions by principal component analysis. *Soil Technology*, Cremlingen, v.8, p.303-319, 1996.

BASCONES, M.I.S. Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, nivel de fondo y de referencia. 242p. Tesis de Doutorado. Universidad de Valladolid. Valladolid, Espanha, 2003.

BEZERRA, PAULO SÉRGIO SILVA; TAKIYAMA, LUÍS ROBERTO; BEZERRA, CICERO WELLINGTON BRITO. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. *Acta Amazonica*, v. 39, n. 3, 2009.

BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. Recife, PE, Universidade Federal Rural de Pernambuco. (Tese de Doutorado), 2010.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRÍCIO NETA, A.B. & RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v 35, p. 1.057-1.066, 2011.

BIRD, G., BREWER, P.A., MACKLIN, M.G., SERBAN, M., BALTEANU, D., DRIGA, B. Heavy metal contamination in the Aries river catchment, western Romania: implications for development of the Rosia Montana gold deposit. *J. Geochem. Explor.* 86, 26–48, 2005.

BOIM, ALEXYS GIORGIA FRIOL. Derivação de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos em solos e avaliação de risco ao ambiente e à saúde humana. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz, 2014.

BOSCH, D., CAMACHO, E., Y ORTEGA SASTRIQUES, F. Influencia de las rocas calizas en la génesis de los suelos Ferralíticos Rojos de las llanuras cársicas de Cuba. *Ciencia de la Tierra y el Espacio*, 9: 125-136, 1984.

BORGES, R. C. Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn. 99p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

BOULET, R.; GODON, P.; LUCAS, Y.; WOROU, S. Analyse structurale de la couverture pédologique et expérimentation agronomique en Guyane française. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.*; Vol. XXI #1.; 21 – 31, 1985.

BRONNIMANN, P., D. RIGASSI. Contribution to the geology and paleontology of the area of the city of La Habana, Cuba and its surroundings. *Ecolog. Geol. Helv.* 56(1): p193-430, 1963.

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 metal in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. *Geoderma*, v.160, p. 131-142, 2010.

CAMACHO, E., BOSCH, D., Y RUÍZ, J. Contenido y formas del hierro en suelos Ferralíticos Rojos de Cuba. *Ciencias de la Agricultura*, 5: 73-87, 1980.

CAMACHO, E.; BOSCH, D.; PÉREZ, J. M. Caracterización de una secuencia de suelos Ferralíticos del Sur de La Habana, Cuba, Coloquio Inter. Suelo y Agua, ORSTOM, Paris, 135-150, 1985.

CAMPOS, M., M. GUERRA, E. JAIMEZ, Y J. OLIVERA. “Caracterización geológico - ambiental de las provincias habaneras” [inédito], Informe Final, Proyecto Evaluación geológico ambiental de las provincias habaneras Código 30302, Instituto de Geofísica y Astronomía, Ciudad de La Habana, 2004.

CARLON, C.; CRITTO, A.; MARCOMINI, A.; NATHANAIL, P. Risk based characterisation of contaminated industrial site using multivariate and geostatistical tools. *Environmental Pollution*, 111, 417-427, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. DOROTHY C. P. CASARINI São Paulo: CETESB, (Série Relatórios Ambientais). 73p, 2001.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2006. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf.

CITMA - CIGEA. Estrategia Nacional de Educación Ambiental 2010- 2015, La Habana: CIGEA, p-49, 2011.

CITMA. Evaluación del Medio Ambiente Cubano GEO Cuba - Agencia de Medio Ambiente; Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente (CITMA) y Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) (págs.: 53 – 116), ISBN 95-78-959-300-003-1. Año de publicación diciembre de 2009 Página web (<http://www.medioambiente.cu>), 2007.

CHANEY, R.F. Sludge utilization, land application and food chain impact. In: *The biocycle to the art and science of composting*. Pennsylvania, J. G. Press. p. 240-253, 1991.

CHANG, A.C.; GRANATO, T.C.; PAGE, A.L. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal Environ. Quality*, v.21, p. 521- 536, 1992.

CHEN, M., LI, X. M., YANG, Q., ZENG, G. M., ZHANG, Y., LIAO, D. X., & GUO, L. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2), 324-329, 2008.

CHLOPECKA, A. Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in southwest Poland. *Sci. Total Environ.* 188, 253-262, 1996.

COELHO, M. R.; SANTOS, H. G.; SILVA, H. F.; AGLIO, M. L. D. O recurso natural solo. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E.; PERES, J. R. R. (Ed.). Uso agrícola dos solos brasileiros. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p.1-11, 2002.

COLLINET, J. Comportements hydrodynamiques et érosifs de sols de l'Afrique de l'Ouest. Evolution des matériaux et des organisations sous simulation de pluies. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 521p. annexes, 1988.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 2009. 16p.

CONVENCIÓN MARCO DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE CAMBIO CLIMÁTICO (CMNUCC). Primera Comunicación Nacional a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático. República de Cuba, 2001.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. *Ciência Rural*, v.37, p.1323-1328, 2007.

COSTA, M.C.R. Avaliação da contaminação ambiental por metais pesados em áreas rurais próximas a uma indústria de reciclagem de chumbo no vale do rio Paraíba do Sul- SP. D Sc Tese. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2002.

COSTA, W. P. B. Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas. 2013. 121p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

DANG, Z.; LIU, C.; HAIGH, M.J. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. *Environ. Pollut.* v. 118, p. 419-426, 2002.

DAYANI, M. & MOHMMADI, J. Geostatistical Assessment of Pb, Zn and Cd Contamination in Near-Surface Soils of the Urban-Mining Transitional Region of Isfahan, Iran. *Pedosphere*, v. 20, p. 568-577, 2010.

DE OLIVEIRA, REGINA CB; MARINS, ROZANE V. Dinâmica de metais-traços 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, n. 2, p. 88-102, 2011.

DELGADO, R. D. "Estado energético del agua y su interrelación con las propiedades físicas e hidrofísicas de los suelos Ferralíticos Rojos de Cuba" [inédito], tesis presentada en opción al grado de Doctor en Ciencias Agrícolas; Inst. Suelos; MINAG, La Habana, 1987.

DOBROVOL'SKII, V.V. Biospheric cycles of heavy metals and regulatory role of soil. *Eurasian Soil Science*, v.30, n. 371- 380, 1997.

DONAGEMMA, G.K., CAMPOS, D.V.B. DE, CALDERANO, S.B., TEIXEIRA, W.G., VIANA, J.H.M. Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. (Embrapa Solos, Documentos, 132). Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 2011.

DUFFUS, J.H. “Heavy metals” a meaningless term IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 74, 793–807, 2002.

ELZINGA, E. J.; CIRMO, A. Application of sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in chromite ore processing residue (COPR), *Journal of Hazardous Materials*, New York, v. 183, p. 145-154, 2010.

FACCHINELLI, A. SACCHI, E. MALLEN, L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ Pollut.* v. 114:313-24, 2001.

FADIGAS, F. S. Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas de estatística multivariada. 116f. Tese (Doutorado em Agronomia- Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. (b). Estimation of reference values for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Brazilian soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 37, p. 945-959, 2006.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. 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.S. AMARAL SOBRINHO, N.M.B. ANJOS, L.H.C. MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from northern region of Brazil *Sci. Agric.* v.67(1): 53-59, 2010.

FAO – UNESCO. *Carte mondiale des sols. Légende révisée. Rapport sur les ressources en sols du monde*, FAO (Rome), 125p, 1989.

FAVAS, P. J., PRATAS, J., GOMES, M. E. P., & CALA, V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3), 160-171, 2011.

FEBLES; J. M. *Transformando el Campo Cubano. Avances de la Agricultura Sostenible.* ACTAF. Asociación Cubana de Técnicos Agrícolas y Forestales. p. 165- 190 Cuba, 2001. ISBN 959-246-032-9.

FEBLES, J. M., M. A. PACHECO, I. CASTRO, Y L. JEREZ. “Creación de una red de indicadores de sostenibilidad en áreas rurales de La Havana. Primer año de resultados” [inérito], Universidad Agraria de La Havana, 2005.

FEBLES J.M. “Integración de Métodos para Evaluar la Erosión de los Suelos en las Regiones Cársicas de Cuba” [inérito], tesis para optar por el Grado Científico de Doctor en Ciencias, Facultad de Agronomía, Universidad Agraria de La Habana Fructuoso Rodríguez Pérez, 2007.

FEBLES J.M., M. VEGA, CARREÑO, A. TOLÓN, BECERRA. “Edaphic Indicators for Assessment of Soil Erosion in Karst regions, province of Havana, Cuba: Land Degradation and Development. 21. John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, 2011.

FEBLES J.M., SOBRINHO, N. A., LÓPEZ, Y. P., ZOFFOLI, J. H., & LIMA, M. O. Relation among the processes of erosion-sedimentation-pollution in soils from the Distrito Pecuario “Alturas de Nazareno”, Cuba. Cuban Journal of Agricultural Science, 48(2), 173, 2014.

FERREIRA, P. R. G., & SANTANA, G. P. Tratamento Químico Seletivo: Uma especificação operacional. Scientia Amazonia, v. 1, n.3, p. 40-48, 2012.

FILGUEIRAS, A.V., LAVILLA, I., BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. J. Environ. Monit. 4, 823–857, 2002.

FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; JORDÃO, C.P. Mobilidade de metais no perfil de um latossolo vermelho amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Goiânia, 1993. Anais..Goiânia, SBCS, v.3. p.297, 1993.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in analytical chemistry, vol. 21, n. 6+7, 2002.

GOMES, P. C., FONTES, M. P. F., COSTA, L. M., MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 21, p.543-551, 1997.

GOUNOU, E. Aplicación del enfoque morfoedafológico al estudio de la variabilidad de algunos suelos en un geosistema cársico. Tesis de Doctor. Universidad Agraria de La Habana, Fructuoso Rodríguez Pérez, 1997.

GONÇALVES, F. de A. Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística. Campinas, 189 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2008.

GRAF, M., LAIR, G.J., ZEHETNER, F., GERZABEK, M.H. Geochemical fractions of copper in soil chronosequences of selected European floodplains. Environ. Pollut. 148, 788–796, 2007.

GRAHAM, R. C.; ERVIN, J. O.; WOOD, H. B. Aggregate stability under oak and pine after four decades of soil development. Soil Science Society of America Journal, v. 59, n. 6, p. 1740-1744, (1995).

GUILHERME, L.R.G., MARQUES, J.J., PIERANGELI, M.A.P., ZULIANE, D.Q., CAMPOS, M.L., MARCHI, G. Elementos traços em solos e sistemas aquáticos. Tópicos em Ciências do Solo, 4: 345-390, 2005.

GUO, G. L.; ZHOU, Q. X.; KOVAL, P. V.; BELOGOLOVA, G. A. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. Australian Journal of Soil Research, vol 44, p.135-142, 2006.

- GUSIATIN, Z. M.; KLIMIUK, E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. *Chemosphere*, v. 86, p. 383-391, 2012.
- HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. & BLACK, W.C. Análise multivariada de dados. Trad. Adonai S. Sant'Anna e Anselmo C. Neto. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 600 p, 2005.
- HE, ZHENLI L.; YANG, XIAOE E.; STOFFELLA, PETER J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 19, n. 2, p. 125-140, 2005.
- HELTAI, G. K. PERCSICH, G. HALÁSZ, K. JUNG, I. FEKETE. Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents, *Microchem.J.* 79 231 237, 2005.
- HERNÁNDEZ, A.; PÉREZ, J. M.; BOSCH, D. Y RIVERO. La Nueva Versión de Clasificación Genética de los suelos de Cuba. *AGRINFOR*, 64 p, 2001.
- HERNÁNDEZ, A. Pardos tropicales. En Génesis y clasificación de los suelos de Cuba, Academia de Ciencias de Cuba, La Habana. 147 pp, 1973.
- HERNÁNDEZ. Los suelos pardos del trópico de humedad alternante (Autoreferata). Resumen de tesis en ruso (traducida al Español) para optar por el grado de Candidato a Doctor en Ciencias Agrícolas, Instituto de Suelos V. V Dokuchaev, Academia de Ciencias Agrícolas V. I. Lenin de la URSS. Moscú, p – 4, 1978.
- HERNÁNDEZ, A., A. CABRERA, M. ASCANIO, M. MORALES, L. RIVERO. Claves para la Nueva Versión de Clasificación Genética de los Suelos de Cuba, 1999.
- ILLERA, V.; Walter, I.; Souza, P.; Cala, V. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment, *Sci. Total Environ.*, 255, p. 29-44, 2000.
- INSTITUTITO DE METEOROLOGÍA. Datos climáticos de la Llanura Roja Habana - Matanzas [inédito], (INSMET). La Habana, 2012.
- INSTITUTO DE SUELOS. Nueva Versión de Clasificación Genética de los Suelos de Cuba. MINAGRI, La Havana, 36 pp, 1999.
- ISO 11466 International Standard: Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03–01, 1995.
- ISO 12914 International Standard. Soil quality, Microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements, 7p, 2012.
- ISO- 19258: International Organization for Standardisation.: Soil quality: Guidance on the determination of background values, 2005.

ITURRALDE –VINENT, M. A. Compendio de Geología de Cuba y del Caribe. Primera Edición. DVD-Rom. Editorial CITMATEL, La Habana, Cuba, 2011.

IYENGAR, S. S.; MARTENS, D. C.; MILLER, W. P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Science Society of America Journal*, v.45, p.735-739, 1981.

IZQUIERDO, R.; CHIRINO, E.; OBREGÓN, A.; FRÓMETA, E.; DÍAZ, A. El complejo de absorción en una secuencia de suelos Ferralíticos Rojos de las alturas de Cacahual, Cuba. *Rev. Cultivos Tropicales*. INCA 12(3): 9-13, 1990.

JAIMEZ SALGADO, E., Y ORTEGA SASTRIQUES, F. Paleoregimen hídrico en suelos con relictos edáficos. Implicación en la reconstrucción paleoclimática del Pleistoceno Superior para Cuba Occidental. CD ROM del Congreso Geología 2001., 2001.

JAIMEZ SALGADO, E. Y ORTEGA SASTRIQUES, F. Paleo régimen hídrico en suelos del Occidente de Cuba durante el Cuaternario. *Aula y Ambiente*, 9/10: 133 – 145, 2005.

JAIMEZ, E., M. CAMPOS, A. GARCÍA, M. GUERRA, B. GUTIÉRREZ. Diagnóstico ambiental e interpretación paleoambiental de los suelos de las provincias habaneras, Cuba. *Ciencias de la Tierra y el Espacio*, 13(1):01-15, 2003.

JARADAT, Q. M.; MASSADEH, A. M.; ZAITOUN, M. A.; MAITAH, B. M. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyard of discarded vehicles. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 112, p. 197–210, 2006.

JIN, C.W., S.J. ZHENG, Y.F. HE, G.D. ZHOU, Z.X. ZHOU. Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability, *Chemosphere* 59, 2005.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants.1 Ed. Boca Raton, CRC Press. 315 pp, 1984.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants – 3ª ed. Boca Raton, Florida: CRC Press. 315p, 2001.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants.4th ed. Boca Raton: CRC Press. 534p, 2011.

KASASSI, A., RAKIMBEI, P., KARAGIANNIDIS, A., ZABANIOTOU, A., TSIUVARAS, K., NASTIS, A., TZAFEIROPOULOU, K. Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill. *Bioresource Technology*, 99, 8578–8584, 2008.

LAFUENTE, A. L., GONZÁLEZ, C., QUINTANA, J. R., VÁZQUEZ, A., & ROMERO, A. Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region. *Geoderma*, 145(3), 238-244, 2008.

LAIR, G. J., GERZABEK, M. H., & HABERHAUER, G. Retention of copper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management. *European Journal of Soil Science*, 58(5), 1145-1154, 2007.

LAMOROUX, M. Etat et comportement du fer dans les sols formés sur roches carbonatées au Liban. *Science du Sol*, 1: 85-101, 1972.

LAVADO, R.S.; RODRÍGUEZ, M.B.; SCHEINER, S.D.; TABOADA, M.A.; RUBIO, G.; ALVAREZ, R.; ALCONADA, M.; ZUBILLAGA, M.S. Heavy metals in soils of Argentina: Comparison between urban and agricultural soils. *Comm. in Soil Science and Plant Analysis* 29, 1913–1917, 1998.

LIMA, E. S.A. Valores de Referência de Qualidade de Metais em Solos do Estado do Rio de Janeiro e Organossolo no Brasil. Seropédica, RJ, Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro, (Tese de Doutorado), 2015.

LINDSAY, W.L. *Chemical equilibrium in soils*. New York, John Wiley & Sons. 449p, 1979.
LOSKA, K.; WIECHUMA, D.; Application of principal component for the estimation of source heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosph.*, 51: 723- 733, 2003.

MAHANTA, M. J.; BHATTACHARYYA, K. G. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. *Environ. Monit. Assess*, v. 173, p. 221-240, 2011.

MALANDRINO, M. O. ABOLLINO, S. BUOSO, C.E. CASALINO, M. GASPARON, A. GIACOMINO, C. LA GIOIA, E. MENTASTI. Geochemical characterisation of Antarctic soils and lacustrine sediments from Terra Nova Bay, *Microchem. J.* 92 21–31, 2009.

MARIN, B.; VALLADON, M.; POLVE, M.; MONACO, A. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 342, p. 91–112, 1997.

MARTÍN, N.J. *Tabla de interpretación de análisis de suelo*, Ed. UNAH, La Habana, Cuba, 2010.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 20, n. 3, p. 379 - 386, 1996.

McBRIDE, M.B. *Reactions controlling heavy metal solubility in soils*. Environmental Chemistry of soils, New York: Oxford University Press. 496 p, 1994.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *Journal of Soil Science*, v.24, n.2, p.172-181, 1973.

MELLIS, E. V., CRUZ, M. C. P. D., & CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. *Scientia Agricola*, 61(2), 190-195, 2004.

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

MILLER, W. P., MARTENS, D. C., & ZELAZNY, L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50(3), 598–601, 1986.

MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; KIEHL, J. C.; MARTIN NETO, L.; PAULETTI, V. Formas químicas, disponibilidad de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.30, p.121-136, 2006.

MOSSOP, K.F. and DAVIDSON, C.M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478 (1). pp. 111-118, 2003.

MUÑIZ, O.J. MOLINA, J. ESTÉVEZ, S. QUICUTE, E. VEG, A.A. MONTERO, I. PUPO, Y R. PADILLA. Contaminación por metales pesados en algunos de los agroecosistemas cubanos. Informe Final del Proyecto 042 perteneciente al PNCT 002. 2000. Archivo del Instituto de Suelos. 44 pp, 2000.

MUÑIZ, O. MOLINA, J.S. QUICUTE, S. ESTÉVEZ, J. Heavy metal pollution in a Rhodic Ferralsol of Cuba. In: Horst, W.J. (eds). *Plant Nutrition. Food Security and Sustainability of Agroecosystems*. Kluwer Ac. Press, Netherland, v. 92:994-995, 2001.

MUÑIZ, O. J. ESTÉVEZ, J. QUICUTE, S. MONTERO, A. FRASER, T. VEGA, E. Extracción de Ni y Cd por la patata cultivada sobre suelo Ferralsol Ródico de la provincia Habana. En *Medio Ambiente en Iberoamérica. Visión desde la Física y Química en los albores del siglo XXI*, Juan Gallardo (ed) Badajoz, España: 261 – 266, 2006.

NASCENTES, R. Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese de Doutorado–Departamento de Engenharia Civil, 2006.

NEMATI, K; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R. Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge - comparison of two sequential extraction procedures. *Microchemical Journal*, New York, v. 91, p. 227-231, 2009.

NICHOLSON, F.A.; SMITH, S.R.; ALLWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment*, 311: 205-219, 2003.

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.

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

NOVA, G.A. Línea de desarrollo y resultados de la agricultura cubana en los últimos 50 años. Evento XX Aniversario CEEC, Seminario sobre Economía cubana y Gerencia Empresarial. Hotel Habana Libre, 27-29 de mayo, 2009.

NOVA, G.A.(a). El papel estratégico de la Agricultura: problemas y medidas. *Revista Temas*, 09-04-2010, 2010.

NOVA, G.A.(b). “La agricultura cubana medidas implementadas: para lograr incrementos en la producción de alimentos. Análisis y valoración”, Seminario Científico del Centro de Estudio de la Economía Cubana (CEEC) Universidad de La Habana, en CD, junio 2010, 2010.

NUNEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Sistema de preparo do solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsum Annum L.*). *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 36, n.01, p. 113-119, 2006.

NYAMANGARA, J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. *Agriculture, ecosystems & environment*, v. 69, n. 2, p. 135-141, 1998.

OBREGÓN, A. “Características químico-mineralógicas de algunos de los principales tipos de suelo de Cuba” [inédito], tesis para optar por el grado de Dr. en Ciencias Agrícolas, 1979.

OFICINA NACIONAL DE ESTADÍSTICAS (ONE). Anuario Estadístico de Cuba 2013, Agricultura, Ganadería, Ganadería, Silvicultura y Pesca. Edición 2014. Disponible em: <http://www.one.cu/publicaciones/05agropecuario/balanceusoytenencia/Panorama%20Uso%20de%20la%20Tierra%202013.pdf>.

OLIVEIRA, T.S. Metais pesados como indicadores de materias de origem de solos, 128p. Tese (Doutorado em fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. *R. Bras. Ci. Solo*, 27, 171, 2003.

ORTEGA SASTRIQUES, F. Las hipótesis paleoclimáticas y la edad de los suelos de Cuba. *Ciencias de la Agricultura*, 21: 46-59, 1984.

PANEQUE, J., E. FUENTES, A. MESA, Y A. ECHEMENDÍA. El Mapa Nacional de Suelos Escala 1:25 000. En *Memorias del XI Congreso Latinoamericano y II Congreso Cubano de la Ciencia del Suelo*, La Habana, Memorias, (D. R. Villegas y D. Ponce de León, eds.), pp. 1345-1347, 1991.

PASSOS, E.A.; ALVES, J.C.; DOS SANTOS, S.I.; ALVES, J.do P. H.; GARCIA, CA. B.; COSTA, AC.S. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal* 96, 50–57, 2010.

PATRAA, R.C., SWARUPA, D., KUMARA, P., NANDIA, D., NARESHA, R. & ALI, S.L. Milk trace elements in lactating cows environmentally exposed to higher level of lead and cadmium around different industrial units. *Sci. Total Environment* 404: 36, 2008.

PAYE, H. S. Valores de referencia de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. 2008. 64p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

PEREIRA, J. C., GUIMARÃES-SILVA, A. K., NALINI, H. A., PACHECO-SILVA, E., & DE LENA, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*, 30(5), 1249 p, 2007.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 36:1077-1084, 2001.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. de. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.269-277, 2001.

PIRES, A.C.D. Interação dos metais Zn⁺² e Pb⁺² com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba, PR, 2004.

PONCE DE LEÓN, D. Las reservas de carbono orgânico de los suelos minerales de Cuba. Aporte metodológico al cálculo y generalización espacial. Tesis Dr. Universidad Agraria de La Habana «Fructuoso Rodríguez Pérez», 2004.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, n.7, p.1289-1303, 2000.

RAMOS, M. C. Metals in vineyard soils of the Penedès area (NE Spain) after compost application. *Journal of environmental management*, v. 78, n. 3, p. 209-215, 2006.

RATTNER, H. Meio ambiente, saúde e desenvolvimento sustentável. *Ciência & Saúde Coletiva*, v.14, n.6, p.1965-1971, 2009.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta*, 46 449–455, 1998.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337, 91–10, 2005.

REIS, T.C.; RODELLA, A.A. Cinética de degradação da matéria orgânica e variação do pH do solo sob diferentes temperaturas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.619-626, 2002.

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.

RODRIGUEZ, L.; RUIZ, E.; ALONSO-AZCARATE, J.; RINCON, J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*. v. 90, p. 1106–1116, 2009.

SALAMONI, R.H., PINHEIRO, R.J.B., NUMMER, A.V. Processo operacional da Central de Tratamento de Resíduos da Caturrita – Santa Maria, RS. Teoria e Prática na Engenharia Civil, n.14, p.43-50, 2009.

SANTOS, S. N. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. 101 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2011.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M.; URE, A. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chemical Acta*, v. 382, p.317-327, 1999.

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

SAS Institute. SAS: User`s guide: statistics. Versão 8.2.6 ed. SAS Institute Inc., Cary, 2002.

SASTRE, I.; VICENT, M.A; LOBO, M.C. Behavior of cadmium and nickel I a soil amended with sewage sludge. *Land degradation and development*, v.12, p. 27-33, 2001.

SHUMAN, L.M. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci.*, 127:10–17, 1979.

SOARES, W.L., PORTO, M.F. Atividade agrícola e externalidade ambiental: uma análise a partir do uso de agrotóxicos no cerrado brasileiro. *Ciência & Saúde Coletiva*, v.12, n.1, p.131-143, 2007.

SILVEIRA, M.L.A. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, New York, v. 33, p. 3581 -3592, 2002.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; O’CONNOR, G. A.; CHANG, A. C. Heavy metal sequential extraction method – a modification for Oxisols and biosolids. *Chemosphere*, v.64, p.1929-1938, 2006.

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Piracicaba. 202p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2004.

SOBRINHO, N. A., GONZÁLEZ, J. F., LÓPEZ, Y. P., GUEDES, J. N., MAGALHÃES, M. O. L., & ZOFFOLI, H. J. O. Natural content of heavy metals on cattle regions soils of Mayabeque and Artemisa province in Cuba. *Cuban Journal of Agricultural Science*, 47(2), 2013.

SOUZA, J. L. Y RESENDE, P. Manual de horticultura orgânica. Viçosa: Aprenda Fácil. 564p, 2003.

SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. *Revista Sanare*, Curitiba, v.5, n.5, p.68-75, 1996.

SPOSITO, G.; LUND, L.J; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid- zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal, Madison, v 46, p. 260 -264, 1982.

SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. 2nd Ed. Oxford University Press, New York. 330 p, 2008.

STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.) Micronutrients in agriculture. Madison: SSSA. p.145-186, 1991.

STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, composition and reactions. 2.ed. New York: J. Wiley. 496p, 1994.

STEVENSON, F. J.; ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soil. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (Eds.). Micronutrients in agriculture. Madison: Soil Science Society of America. p. 79-144, 1972.

TENG, Y.; SHIJUN, N.; XIANGUO, T.; CHENGJIANG, Z.; YUXIAO, M. Geochemical Baseline and Trace Metal Pollution of Soil in Panzhuhua Mining Area. Chinese Journal of Geochemistry. Vol. 21 No. 3:274-281, 2002.

TENG, Y.; SHIJUN, N.; WANG, J.; NIU, L. Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. Environ Geol vol. 57, p.1649–1660, 2009.

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

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 20p, 1996 b.

URE, A.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the Communities. Intern. J. Environ Anal. Chem., v.51. p. 135-151, 1993.

URQUIZA, R. M.N. Manejo Sostenible de los Suelos. 2002. Disponível em: <http://www.medioambiente.cu/deselac/downloads/CompendioManejoSostenibledesuelos.pdf>.

USDA-United States Department of Agriculture. Disponível em www.soils.usda.gov/technical/handbook/contents/part630.html. (Acessado em Junho 2012).

UTERMANN, J. DÜWEL, O. NAGEL, I. Part II Contents of trace elements and organic matter in European soils En: B. M. Gawlik and G. Bidoglio. Background values in European soils and sewage sludges. Results of a JRC-coordinated study on background values, 2006.

VAREJÃO, E. V.V.; BELLATO, C. R; MELLO, J. W. V.& FONTES, M.P.F. Otimizaçãodas condições de Pré- Redução do As (V) em extratos do Método BCR para Quantificação de As por Hg- AAS. Ver. Bras. Ciênc. Solo, 33: 875, 2009.

VARGAS, H. Propuesta de indicadores con enfoque holístico para evaluar la aptitud de las Tierras del municipio San José de las Lajas para el uso urbano en función de su desarrollo local sostenible. Ph.D. Thesis. Universidad Agraria de La Habana Fructuoso Rodríguez Pérez, 2009.

VÁZQUEZ, F. M.; ANTA, R. C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Ed: Xunta de Galicia. 229 p, 2009.

VEGA, M. B. Evaluación de la erosión de los suelos en las regiones cársicas de La Habana mediante el nuevo método Revista Cubana de Ciencia Agrícola, Tomo 42, Número 4, 2008. EVERC. Tesis Dr. Instituto Superior Politécnico «José A. Echeverría», La Habana, 2006.

VEGA, M. & FEBLES, J. M. Investigación de suelos erosionados: métodos e índices diagnósticos. Minería y Geología, XXI (1-2), 2005.

VISSER, W.J.F. Contaminated land policies in some industrialized countries. 2 ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee. 149p, 1994.

VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. Intervention values and target values: soil quality standads. The Hague: VROM, 19p. (DBO/07494013), 1994.

WADE, M.J.; DAVIS, B.K.; CARLISLE, J.S.; KLEIN, A.K.; VALOPPI, L.M. Environmental transformation of toxic metals. Occup. Med., v.8, p.575-601, 1993.

WRB. World Reference Base for soil resources (FAO/ISRIC/ISSS, Roma, Second Edition: IUSS Working Group WRB. (2007). World Reference Base for Soil Resources 2006, first update: Disponível em: <http://www.fao.org/nr/land/soils/soil/en/>.

YONG, R. N.; MOHAMED, A.M.O. & WARKENTIN, B.P. Principles of Contaminant Transport in Soil. Developments in Geotechnical Engineering 73. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands. 327p, 1992.

YONGMING, H.; PEIXUAN, D.; JUNJI, C.; POSMENTIER, E. S. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of XI'an, Central China. The Science of the total Environment, 355: 176-186, 2006.

YU, K.C.; TSAI, L.J.; CHEN, S.H.; HO, S.T. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. Wat. Res., 35:2417-2428, 2001.

YUAN, C., SHI J. B., HE B., LIU J. F., LIANG L. N. & JIANG G. B. Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments from the East China Sea by ICP-MS with Sequential Extraction. Environmental International; 30: 769-783, 2004.

ZHAO, F.J.; MCGRANT, S. P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. Environmental Pollution, Vol 148, p. 221-229, 2007.

ZHANG, X., LIN, F., JIANG, Y., WANG, K., & FENG, X. L. Variability of total and available copper concentrations in relation to land use and soil properties in Yangtze River Delta of China. *Environmental monitoring and assessment*, 155(1-4), 205-213, 2009.

8. ANEXOS

Tabela 17. Componentes principais de Cu e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

F1					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F1	-0,151	-0,241	0,402	0,046	0,661
MO	0,145	0,347	-0,325	-0,082	0,062
Ca	-0,406	0,117	0,173	0,304	-0,238
P	-0,045	0,329	0,476	-0,241	-0,392
Na	0,022	0,520	0,174	-0,227	0,208
K	0,012	0,572	0,022	-0,071	0,306
Mg	0,222	0,197	-0,296	0,493	0,310
H+Al	0,450	-0,021	0,172	-0,032	-0,086
CTC	-0,281	0,237	0,105	0,609	-0,156
pH	-0,456	0,044	-0,210	-0,033	0,062
Mn	0,294	-0,038	0,515	0,312	0,103
Fe	0,405	0,051	-0,083	0,263	-0,265
Variância Total (%)	35,74	22,17	12,46	10,34	7,25
Variância Acumulada (%)	35,74	57,91	70,37	80,71	87,97
F2					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F2	0,17804	-0,19238	0,469439	0,106422	0,541928
MO	0,100967	0,373507	-0,3559	0,031338	-0,13004
Ca	-0,40304	0,05469	0,280089	0,232922	-0,28612
P	-0,0594	0,320693	0,425933	-0,37086	-0,28719
Na	-0,01362	0,533404	0,114128	-0,22788	0,242675
K	-0,03006	0,581743	0,007329	-0,02378	0,280079
Mg	0,201294	0,216725	-0,19057	0,584541	0,308282
H+Al	0,449187	0,044718	0,073411	-0,09342	-0,17443
CTC	-0,2883	0,186024	0,264597	0,553259	-0,23589
pH	-0,46186	-0,02325	-0,1215	0,036005	0,18868
Mn	0,324594	0,006776	0,49163	0,167651	-0,0324
Fe	0,383376	0,10267	-0,1088	0,239784	-0,41227
Variância Total (%)	36	21,82	13,07	10,51	6,86
Variância Acumulada (%)	36	57,82	70,88	81,39	88,25

Continua...

Continuação da Tabela 17.

F3					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F3	0,217866	-0,17228	0,507326	-0,13301	0,489683
MO	0,104441	0,359017	-0,19241	-0,36825	-0,11057
Ca	-0,4111	0,075992	0,022817	0,36844	0,014823
P	-0,06001	0,324215	0,427333	0,243958	-0,47404
Na	-0,00705	0,520877	0,269819	-0,12879	0,035894
K	-0,02374	0,570473	0,126548	-0,18134	0,233497
Mg	0,182333	0,247332	-0,47245	0,02965	0,459107
H+Al	0,44752	0,045935	0,054756	0,119954	-0,1362
CTC	-0,3079	0,22746	-0,19362	0,492352	0,215923
pH	-0,45485	-0,03447	-0,02976	-0,18261	0,137504
Mn	0,3179	0,030748	0,209496	0,52115	0,305022
Fe	0,363512	0,128955	-0,3538	0,198356	-0,28168
Variância Total (%)	36,46	21,72	13,3	10,81	7,28
Variância Acumulada (%)	36,46	58,18	71,48	82,29	89,57
F4					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F4	0,257277	0,138739	0,508831	-0,0032	-0,13795
MO	0,105549	0,29227	-0,43226	-0,14222	0,6065
Ca	-0,38374	0,14306	0,209646	0,337066	0,276775
P	-0,01645	0,388928	0,371211	-0,16529	0,273159
Na	0,029089	0,548409	0,013214	-0,22687	-0,29909
K	0,007157	0,580175	-0,14962	-0,09943	-0,18631
Mg	0,183768	0,14613	-0,43939	0,430936	-0,44351
H+Al	0,451245	-0,0012	0,059094	-0,00957	0,102284
CTC	-0,27283	0,248289	0,051505	0,623534	0,139874
pH	-0,45759	0,017455	-0,06173	-0,05643	-0,19181
Mn	0,3326	0,05072	0,335693	0,362387	-0,06563
Fe	0,377355	0,019059	-0,185	0,261479	0,264421
Variância Total (%)	37,05	21,55	15,01	10,32	5,87
Variância Acumulada (%)	37,05	58,60	73,61	83,93	89,81

Tabela 18. Componentes principais de Pb e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	F1				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F1	-0,37098	-0,09509	-0,23571	-0,14453	0,008603
MO	0,116465	0,317879	-0,45933	0,027609	0,693186
Ca	-0,36447	0,144236	0,337985	0,240314	0,276392
P	-0,02077	0,363933	0,430375	-0,37859	0,138196
Na	0,022495	0,538107	-0,03171	-0,2657	-0,32897
K	0,009438	0,583289	-0,17005	-0,06625	-0,15765
Mg	0,21214	0,184516	-0,25836	0,562523	-0,42197
H+Al	0,427035	-0,0191	0,089596	-0,11927	0,068885
CTC	-0,24083	0,264616	0,305134	0,545279	0,14248
pH	-0,43597	0,033403	-0,12766	0,070063	-0,15537
Mn	0,304854	0,017159	0,468478	0,094594	-0,0925
Fe	0,382855	0,032108	-0,02075	0,245845	0,234634
Variância Total (%)	40,12	21,5	11,82	10,7	5,77
Variância Acumulada (%)	40,12	61,62	73,45	84,15	89,92
	F2				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F2	-0,06167	-0,22644	0,496497	0,180752	0,625131
MO	0,132651	0,347789	-0,27954	0,190344	0,185393
Ca	-0,41226	0,088738	0,285105	0,11438	-0,26231
P	-0,04997	0,347514	0,277366	-0,50367	-0,28983
Na	0,011686	0,534055	0,070384	-0,19615	0,234093
K	-0,0023	0,575355	0,02346	0,046907	0,303752
Mg	0,214606	0,190008	-0,06705	0,618777	-0,02868
H+Al	0,454998	0,000278	0,128804	-0,1178	-0,04262
CTC	-0,29154	0,204015	0,345033	0,419906	-0,34379
pH	-0,46262	0,019631	-0,17691	0,079188	0,06834
Mn	0,303408	-0,02864	0,583174	0,019166	0,005798
Fe	0,402319	0,062823	-0,01013	0,209605	-0,38657
Variância Total (%)	35,23	21,97	12,6	10,84	7,52
Variância Acumulada (%)	35,23	57,2	69,79	80,64	88,16

Continua...

Continuação da Tabela 18.

F3					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F3	-0,28602	-0,11329	0,217135	0,132911	0,735995
MO	0,125692	0,323464	0,412525	-0,18866	0,199564
Ca	-0,3938	0,126425	-0,15509	0,351215	0,007419
P	-0,02017	0,371014	-0,5753	-0,08283	-0,17789
Na	0,02437	0,542853	-0,09517	-0,18235	0,157163
K	0,00824	0,584823	0,124505	-0,09216	0,165706
Mg	0,206819	0,178946	0,495123	0,338923	-0,34794
H+Al	0,436091	-0,01485	-0,12021	0,049946	0,220446
CTC	-0,27722	0,241074	0,02877	0,608944	-0,11235
pH	-0,4482	0,027301	0,139047	-0,10944	-0,16292
Mn	0,294598	0,007908	-0,32203	0,462154	0,333169
Fe	0,385721	0,032061	0,140128	0,247077	-0,12167
Variância Total (%)	37,71	21,52	11,63	10,45	37,71
Variância Acumulada (%)	37,71	59,23	70,86	81,31	37,71
F4					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F4	0,315872	0,170243	-0,38483	-0,07359	0,059846
MO	0,124146	0,296688	0,385811	-0,25761	0,693815
Ca	-0,38132	0,151513	-0,13309	0,36867	0,280467
P	0,000201	0,393381	-0,48136	0,024739	0,115959
Na	0,044993	0,544287	-0,05479	-0,16668	-0,34631
K	0,02313	0,5747	0,156298	-0,11338	-0,1662
Mg	0,181758	0,128391	0,565415	0,272763	-0,39443
H+Al	0,44178	-0,02569	-0,07589	0,059094	0,050473
CTC	-0,27304	0,244099	0,100867	0,59948	0,156879
pH	-0,44622	0,044066	0,06709	-0,12845	-0,13318
Mn	0,305871	0,009254	-0,21391	0,496503	-0,12343
Fe	0,376066	0,002123	0,20081	0,225324	0,244275
Variância Total (%)	38,32	21,85	13,13	10,48	5,79
Variância Acumulada (%)	38,32	60,17	73,3	83,78	89,56

Tabela 19. Componentes principais de Cr e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	F1				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F1	0,316782	0,072546	0,433044	0,103897	0,220978
MO	-0,11566	0,343925	-0,24455	0,298578	0,723601
Ca	0,41343	0,090528	0,266614	-0,00538	0,133615
P	0,069044	0,352169	0,143811	-0,55411	0,145106
Na	-0,00477	0,537163	-0,18292	-0,22017	-0,29362
K	0,014095	0,584417	-0,1822	0,024743	-0,14236
Mg	-0,18815	0,21631	0,09319	0,600226	-0,4327
H+Al	-0,43059	0,042703	0,156657	-0,13601	0,072176
CTC	0,311756	0,22911	0,40788	0,260008	-0,03658
pH	0,43466	-0,03074	-0,22242	0,114563	-0,14036
Mn	-0,26697	0,06392	0,538077	-0,1783	-0,16695
Fe	-0,36353	0,089503	0,235927	0,229379	0,202059
Variância Total (%)	38,4	21,38	12,78	11,13	6,06
Variância Acumulada (%)	38,4	59,78	72,55	83,68	89,74
	F2				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F2	0,281296	0,142588	0,496729	0,092909	-0,28865
MO	0,132899	0,329451	0,054803	-0,40205	0,726567
Ca	-0,38986	0,134594	0,067083	0,381273	0,267539
P	-0,05857	0,324251	-0,42816	0,230405	-0,23123
Na	0,013961	0,52373	-0,24219	-0,11553	-0,31299
K	0,009376	0,580808	-0,08735	-0,15894	-0,01885
Mg	0,255722	0,233972	0,491773	0,057355	-0,19856
H+Al	0,429743	-0,0308	-0,21256	0,086227	0,048985
CTC	-0,24957	0,274688	0,27681	0,514118	0,238672
pH	-0,43555	0,047527	0,213034	-0,14205	-0,16437
Mn	0,281888	-0,0128	-0,25796	0,525768	0,134956
Fe	0,407406	0,051744	0,143451	0,144934	0,146294
Variância Total (%)	37,51	21,6	14,2	10,78	6,17
Variância Acumulada (%)	37,51	59,1	73,31	84,09	90,25

Continua...

Continuação da Tabela 19.

F3					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F3	0,314483	0,15296	0,466894	0,075456	-0,1328
MO	0,143412	0,335785	0,115339	-0,35094	0,758499
Ca	-0,38553	0,140341	0,040905	0,391647	0,269506
P	-0,06407	0,312839	-0,47174	0,137835	-0,02961
Na	0,018682	0,520501	-0,23828	-0,15048	-0,34277
K	0,015208	0,579139	-0,085	-0,15412	-0,09085
Mg	0,258421	0,232643	0,449583	0,148722	-0,33342
H+Al	0,421196	-0,04414	-0,23513	0,06312	0,064087
CTC	-0,24493	0,277937	0,218545	0,566803	0,177221
pH	-0,42831	0,059672	0,231576	-0,12617	-0,16167
Mn	0,270375	-0,02904	-0,32527	0,505567	-0,00072
Fe	0,408023	0,047334	0,126057	0,182971	0,186999
Variância Total (%)	38,23	21,68	14,41	10,62	5,85
Variância Acumulada (%)	38,23	59,9	74,31	84,93	90,78
F4					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F4	0,331674	0,00187	0,395805	0,128063	0,438745
MO	0,132509	0,342905	0,282286	-0,31655	0,250386
Ca	-0,37937	0,100699	0,08302	0,418317	0,198967
P	-0,0636	0,352262	-0,43493	0,159743	0,453188
Na	-0,00606	0,546716	-0,18326	-0,15083	-0,07545
K	-0,0174	0,592738	-0,0017	-0,15687	-0,20222
Mg	0,219496	0,20161	0,444945	0,116766	-0,52579
H+Al	0,424282	0,017523	-0,22198	0,054653	0,013648
CTC	-0,25612	0,228426	0,27071	0,581451	-0,01644
pH	-0,43506	-0,0026	0,204951	-0,12219	-0,04244
Mn	0,269711	0,031955	-0,35779	0,473295	-0,33921
Fe	0,41027	0,06153	0,208462	0,204664	0,243885
Variância Total (%)	38,8	21,28	12,66	10,67	6,99
Variância Acumulada (%)	38,8	60,09	72,75	83,42	90,41

Tabela 20. Componentes principais de Cd e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	F1				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F1	0,008665	0,006827	0,625821	-0,09144	0,2647
MO	0,12606	0,342204	-0,17803	-0,36873	0,72069
Ca	-0,412	0,099982	-0,00311	0,377827	0,294484
P	-0,05507	0,353819	0,353993	0,218136	-0,20225
Na	0,004643	0,547645	0,158511	-0,11781	-0,33686
K	-0,00956	0,592974	0,00552	-0,14959	-0,04915
Mg	0,211054	0,199095	-0,51215	0,08031	-0,27782
H+Al	0,456514	0,01873	0,114695	0,096646	0,023967
CTC	-0,29265	0,226581	-0,23144	0,523698	0,226419
pH	-0,46502	-0,00372	-0,10257	-0,15793	-0,12361
Mn	0,311315	0,033633	0,198237	0,535391	0,065718
Fe	0,399234	0,060487	-0,21758	0,165669	0,135641
Variância Total (%)	35,13	21,28	15,36	10,72	5,81
Variância Acumulada (%)	35,13	56,41	71,78	82,5	88,31
	F2				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F2	0,273496	-0,00696	0,52125	-0,04244	-0,11125
MO	0,099504	0,34482	-0,3239	-0,23638	0,613079
Ca	-0,39063	0,098021	0,171916	0,368168	0,261523
P	-0,02479	0,350111	0,446005	-0,0225	0,256501
Na	0,013247	0,546214	0,128668	-0,19607	-0,2989
K	-0,01038	0,59285	-0,0329	-0,12571	-0,19183
Mg	0,168677	0,204703	-0,48051	0,311753	-0,45637
H+Al	0,447345	0,019394	0,042282	0,039222	0,101648
CTC	-0,28969	0,227123	-0,01875	0,613595	0,11471
pH	-0,45551	-0,00447	-0,04313	-0,10728	-0,17972
Mn	0,329135	0,032006	0,284259	0,453623	-0,11262
Fe	0,365367	0,064307	-0,24815	0,243958	0,273287
Variância Total (%)	37,36	21,28	15,07	10,4	5,83
Variância Acumulada (%)	37,36	58,65	73,72	84,12	89,94

Continua...

Continuação da Tabela 20.

F3					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F3	-0,09684	-0,23351	0,587583	-0,03752	0,194413
MO	0,133554	0,332359	0,056202	-0,43118	-0,65155
Ca	-0,39989	0,155011	-0,24121	0,269918	-0,19087
P	-0,0564	0,304264	0,326824	0,489142	-0,16793
Na	0,008121	0,495866	0,329411	0,037195	0,240607
K	-0,00143	0,559987	0,207614	-0,13217	0,145787
Mg	0,224328	0,236962	-0,29542	-0,33692	0,563758
H+Al	0,451347	-0,01497	0,104906	0,161659	-0,0402
CTC	-0,27245	0,304698	-0,41654	0,19971	0,039091
pH	-0,46419	0,009651	-0,00803	-0,19899	0,142936
Mn	0,315569	0,047735	-0,14109	0,512056	0,164667
Fe	0,407798	0,085719	-0,2079	-0,01947	-0,15937
Variância Total (%)	35,36	21,91	15	11,29	6,04
Variância Acumulada (%)	35,36	57,28	72,28	83,56	89,6
F4					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F4	0,230706	0,094221	0,52675	-0,07458	-0,10349
MO	0,112328	0,318047	-0,34268	-0,29321	0,65957
Ca	-0,39779	0,118542	0,096568	0,378055	0,254846
P	-0,02443	0,377212	0,417727	0,093114	0,224459
Na	0,026247	0,554386	0,112441	-0,16056	-0,306
K	0,001678	0,588554	-0,08976	-0,13243	-0,16592
Mg	0,179695	0,160643	-0,5405	0,204981	-0,45998
H+Al	0,452827	0,006959	0,067416	0,072048	0,086326
CTC	-0,29167	0,227432	-0,13489	0,580233	0,101265
pH	-0,45635	0,011602	-0,03784	-0,14329	-0,17798
Mn	0,31561	0,032075	0,18402	0,515862	-0,08703
Fe	0,379944	0,033835	-0,22453	0,207434	0,221877
Variância Total (%)	36,65	21,4	14,59	10,54	5,82
Variância Acumulada (%)	36,65	58,05	72,64	83,18	89

Tabela 21. Componentes principais de Zn e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

F1					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F1	0,282199	-0,07957	0,438374	0,018355	0,547261
MO	0,100028	0,35776	-0,35924	-0,11034	0,045733
Ca	-0,3925	0,075812	0,235766	0,322615	-0,14484
P	-0,05263	0,33974	0,43394	-0,21164	-0,47032
Na	-0,00546	0,542138	0,118005	-0,2326	0,088119
K	-0,01915	0,588257	-0,00652	-0,08674	0,27247
Mg	0,187204	0,220098	-0,36522	0,464941	0,275051
H+Al	0,438064	0,038115	0,050872	-0,02775	-0,22321
CTC	-0,28495	0,211957	0,118629	0,618585	-0,09083
pH	-0,4531	-0,02019	-0,09331	-0,03786	0,187415
Mn	0,332294	0,025193	0,453992	0,331022	0,090484
Fe	0,359552	0,093185	-0,23676	0,257671	-0,44406
Variância Total (%)	37,58	21,39	13,02	10,33	7,3
Variância Acumulada (%)	37,58	58,97	71,99	82,32	89,62
F2					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F2	0,284385	0,007456	0,498124	0,046865	-0,42522
MO	0,101292	0,340832	-0,38035	-0,04023	0,097679
Ca	-0,38336	0,102638	0,271358	0,283135	0,237195
P	-0,03709	0,353882	0,365522	-0,30424	0,470421
Na	0,006626	0,546983	0,040888	-0,24417	-0,14267
K	-0,00781	0,592751	-0,06151	-0,06427	-0,26467
Mg	0,190223	0,199627	-0,31344	0,526523	-0,2922
H+Al	0,442468	0,016665	0,033984	-0,06141	0,184391
CTC	-0,27123	0,229612	0,183813	0,593179	0,185933
pH	-0,45528	-0,00193	-0,0716	0,000211	-0,20259
Mn	0,341787	0,034014	0,455209	0,253253	-0,07863
Fe	0,361645	0,058785	-0,22132	0,250423	0,490416
Variância Total (%)	37,6	21,28	14,18	10,38	6,57
Variância Acumulada (%)	37,6	58,89	73,06	83,44	90,01

Continua...

Continuação da Tabela 21.

F3					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F3	0,095629	0,073236	-0,64465	0,018312	0,485089
MO	0,129979	0,343684	-0,07335	-0,40589	-0,23975
Ca	-0,41604	0,094382	0,27111	0,173366	0,126909
P	-0,05435	0,351274	-0,00202	0,554333	-0,27345
Na	0,009209	0,549038	-0,10732	0,111406	-0,12419
K	-0,00185	0,597775	-0,10658	-0,09765	0,067648
Mg	0,209585	0,192137	0,256411	-0,46554	0,406982
H+Al	0,453278	0,010916	0,056275	0,172032	-0,06562
CTC	-0,29903	0,214502	0,471121	0,020348	0,342987
pH	-0,46104	0,005357	-0,09997	-0,18642	0,026935
Mn	0,311574	0,029522	0,145266	0,427412	0,517255
Fe	0,386505	0,038629	0,400873	-0,10708	-0,20117
Variância Total (%)	35,37	21,34	13,45	11,33	7,84
Variância Acumulada (%)	35,37	56,71	70,17	81,5	89,33
F4					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F4	0,183871	0,180051	-0,53707	-0,05187	-0,07483
MO	0,117641	0,289933	0,385298	-0,24829	0,664916
Ca	-0,39846	0,132606	-0,11341	0,374257	0,269814
P	-0,02375	0,398991	-0,38098	0,00806	0,204726
Na	0,02738	0,552049	-0,03327	-0,18339	-0,31044
K	0,005647	0,575744	0,15758	-0,12136	-0,16414
Mg	0,189342	0,126665	0,513219	0,287023	-0,45058
H+Al	0,45678	0,006722	-0,08427	0,044189	0,080627
CTC	-0,28677	0,227676	0,096966	0,609909	0,122903
pH	-0,4616	0,013621	0,064613	-0,1151	-0,17174
Mn	0,32084	0,045906	-0,23962	0,474013	-0,08474
Fe	0,386634	0,016891	0,194079	0,230015	0,230135
Variância Total (%)	36,04	21,69	15,04	10,43	5,79
Variância Acumulada (%)	36,04	57,73	72,77	83,19	88,99

Tabela 22. Componentes principais de Ni e atributos dos solos nas diferentes frações (F1, F2, F3, F4) e os respectivos pesos, variância total e acumulada.

	F1				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F1	0,318787	0,064077	0,462339	0,088225	0,236179
MO	0,137692	0,342942	0,191354	-0,33982	0,454941
Ca	-0,38406	0,119538	0,07218	0,4005	0,242782
P	-0,06761	0,340424	-0,43701	0,148665	0,393015
Na	0,003969	0,53862	-0,19745	-0,14805	-0,22514
K	-0,00292	0,58919	-0,03515	-0,15346	-0,2353
Mg	0,241756	0,210738	0,447321	0,13609	-0,48733
H+Al	0,422332	-0,00738	-0,23444	0,061963	0,049309
CTC	-0,2512	0,250182	0,255789	0,571045	0,064203
pH	-0,43207	0,0218	0,221381	-0,1274	-0,10573
Mn	0,269257	0,006796	-0,34122	0,498004	-0,27094
Fe	0,410155	0,057206	0,165229	0,189944	0,298602
Variância Total (%)	38,4	21,35	13,87	10,63	5,92
Variância Acumulada (%)	38,4	59,75	73,62	84,25	90,17
	F2				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F2	0,283368	0,21456	0,491464	0,072704	-0,19155
MO	0,142305	0,324149	0,029965	-0,38454	0,754896
Ca	-0,38926	0,147001	0,037831	0,382705	0,277731
P	-0,06438	0,285583	-0,4832	0,184706	-0,09876
Na	0,022464	0,501942	-0,27822	-0,13066	-0,33667
K	0,022627	0,570153	-0,12649	-0,15522	-0,07454
Mg	0,267998	0,260474	0,454774	0,098497	-0,25083
H+Al	0,425293	-0,06187	-0,22158	0,07877	0,052786
CTC	-0,24374	0,295791	0,220541	0,534586	0,225739
pH	-0,43185	0,077929	0,217917	-0,13863	-0,15426
Mn	0,280626	-0,03935	-0,25809	0,52896	0,009827
Fe	0,406726	0,043765	0,10289	0,156182	0,217031
Variância Total (%)	37,48	21,98	15,08	10,7	6,1
Variância Acumulada (%)	37,48	59,46	74,54	85,24	91,34

Continua...

Continuação da Tabela 22.

F3					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F3	0,245992	0,287954	-0,47984	0,067034	-0,22151
MO	0,148183	0,318085	-0,02544	-0,36003	0,764402
Ca	-0,39569	0,14292	0,019844	0,381116	0,267122
P	-0,06003	0,255426	0,520295	0,126281	-0,12655
Na	0,032431	0,486617	0,292869	-0,15125	-0,32988
K	0,028998	0,554451	0,162051	-0,15466	-0,04432
Mg	0,267093	0,278531	-0,43642	0,160401	-0,21437
H+Al	0,430708	-0,07853	0,209693	0,066316	0,040368
CTC	-0,25079	0,295879	-0,14363	0,560504	0,228136
pH	-0,43607	0,097217	-0,21367	-0,12766	-0,1426
Mn	0,283683	-0,06173	0,278744	0,515827	-0,01115
Fe	0,406306	0,038379	-0,08694	0,176714	0,219948
Variância Total (%)	36,78	22,56	15,12	10,60	6,25
Variância Acumulada (%)	36,78	59,34	74,45	85,06	91,31
F4					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
F4	0,339997	0,054329	0,411466	0,104728	0,334187
MO	0,136026	0,341841	0,220426	-0,33859	0,340999
Ca	-0,37851	0,119238	0,078413	0,40731	0,221831
P	-0,06306	0,344952	-0,4509	0,156236	0,434052
Na	0,004501	0,540597	-0,19887	-0,14791	-0,1593
K	-0,00467	0,589482	-0,02735	-0,15739	-0,24041
Mg	0,233563	0,205311	0,455967	0,12258	-0,49764
H+Al	0,421142	-0,00435	-0,23007	0,059271	0,031152
CTC	-0,24877	0,247825	0,268706	0,572005	0,029343
pH	-0,43016	0,019089	0,218739	-0,12386	-0,06598
Mn	0,268385	0,010677	-0,34279	0,489571	-0,33047
Fe	0,409569	0,056411	0,184265	0,191513	0,297011
Variância Total (%)	39,02	21,34	13,11	10,67	6,19
Variância Acumulada (%)	39,02	60,36	73,47	84,14	90,33