



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO SOLO**

CRISANTO DIAS TEIXEIRA FILHO

TEORES DE METAIS PESADOS EM ALGUNS SOLOS DO ESTADO DO CEARÁ

FORTALEZA

2016

CRISANTO DIAS TEIXEIRA FILHO

TEORES DE METAIS PESADOS EM ALGUNS SOLOS DO ESTADO DO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D531t Dias Teixeira Filho, Crisanto.
Teores de Metais Pesados em Alguns Solos do Estado do Ceará / Crisanto Dias Teixeira Filho. – 2016.
75 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas), Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez.

1. Contaminantes. 2. CONAMA. 3. Elemento traço. I. Título.

CDD 631.4

CRISANTO DIAS TEIXEIRA FILHO

TEORES DE METAIS PESADOS EM ALGUNS SOLOS DO ESTADO DO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em: 25/01/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dra. Maria Eugênia Ortiz Escobar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nildo da Silva
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Aos meus pais, Maria de Fátima Soares
Enoque e Crisanto Dias Teixeira.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, pelo amor, carinho, compreensão, sempre esteve disposta a me ajudar em todas as minhas decisões;

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de realização do curso de mestrado;

Aos professores da Universidade Federal do Ceará, pela contribuição a minha formação;

Ao meu orientador, professor Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez, pelos ensinamentos, conselhos e orientação nos trabalhos ao longo do curso;

A professora Dra. Maria Eugênia Ortiz Escobar por aceitar participar como avaliadora.

Ao professor Dr. Francisco Nildo, pelos ensinamentos e participação no projeto.

A laboratorista Fátima Rego, pelo apoio técnico durante os trabalhos em laboratório;

Ao Dimitri Matos, pela amizade, ajuda e companhia nos trabalhos em laboratório;

Aos meus amigos Tibério Almeida e José Benigno pela amizade e ajuda nos momentos mais adversos do curso;

Aos meus amigos Leilson, Daniele e Fabiana, pela amizade e companheirismo;

Aos Funcionários da FUNCEME, Antônio José, Tavares e Amilson, pelo apoio técnico que me deram durante as análises em laboratório;

A todas as outras pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.” (George Bernard Shaw)

RESUMO

O termo “metal pesado” vem sendo utilizado para se referir a um grupo de elementos químicos que historicamente são associados a processos de contaminação do meio ambiente e toxicidade. As origens destes elementos nos solos podem ser naturais ou pela ação do homem. É importante a determinação e quantificação de metais pesados, pois apesar de que alguns apresentam essencialidade para plantas e animais, o seu excesso pode causar problemas e há outros que não possuem função biológica comprovada, que podem causar problemas mesmo em quantidades mínimas. O objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto, (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), selênio (Se) e zinco (Zn) em solos de quatro áreas do Estado do Ceará e correlacionar os resultados desse estudo com valores de referência já estabelecidos para outros estados brasileiros. Foi utilizada a metodologia 3050B para a extração dos metais pesados do solo e a quantificação foi feita através do espectrofotômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os teores dos metais pesados encontrados nos solos estudados seguiram a ordem decrescente: Fe >> Mn > Zn > Cr > Pb > Co > Se > Mo > Cd > As > Hg. Os teores dos metais pesados na camada superficial de 0 a 20 cm dos solos estudados estão abaixo dos valores de referência de qualidade estipulados pelo CONAMA, CETESB e FEPAM. Os solos da camada de 0 a 20 cm apresentam teores de metais pesados inferiores aos valores de referência dos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina. Os metais pesados estudados apresentaram teores médios na camada subsuperficial inferiores aos Valores de Prevenção (VP) estabelecidos pelo CONAMA. Os teores superiores aos Valores de Prevenção (VP) do Cu no ponto 13, do Ni nos pontos 6, 12 e 13 e do Se no ponto 3 são atribuídos ao material de origem.

Palavras-chave: Contaminantes, elemento traço, CONAMA.

ABSTRACT

The term "heavy metal" has been used to refer to a group of chemicals that have historically been associated with environmental contamination and toxicity processes. The origins of these elements in the soil may be by natural or human action. It is important to the determination and quantification of heavy metals, as although some have essentiality for plants and animals, its excess can cause problems and others that have not proven biological function may cause problems even in minimal amounts. The aim of this study was to determine the natural levels of arsenic (As), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), mercury (Hg), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb), selenium (Se) and zinc (Zn) in four areas of the state of Ceara soil. The aim of this study was to determine the natural levels of arsenic (As), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), mercury (Hg), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb), selenium (Se) and zinc (Zn) in soils of four areas of the State of Ceará and correlate the results of this study with reference values already established for other states. the 3050B methodology was used for extraction of metals from soils and quantification was carried out by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The amounts of heavy metals found in soils followed the decreasing order: Fe >> Mn > Zn > Cr > Pb > Co > If > Mo > Cd > As > Hg. The amounts of heavy metals in the surface layer 0-20 cm of soils are below the quality reference values stipulated by CONAMA, CETESB and FEPAM. The soils of 0-20 cm layer have heavy metal content below the reference values of the States of Minas Gerais, São Paulo and Santa Catarina. Heavy metals studied showed average levels in the lower subsurface layer the Prevention values (PV) established by CONAMA. The excess of the levels Prevention values (VP) of Cu in point 13 of the Ni in points 6, 12 and 13 and Se in point 3 are assigned to the source material.

Keywords: Contaminants, trace element, CONAMA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Mapa do Estado do Ceará com as delimitações das áreas em estudo.....	28
Figura 2	– Mapa de Solos da Serra da Ibiapaba.....	29
Figura 3	– Mapa de Solos da Microrregião do Cariri.....	31
Figura 4	_ Mapa de Solos da Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape.....	32
Figura 5	– Mapa de Solos da Microrregião do Baixo Jaguaribe.....	33
Figura 6	– Perfil de um Latossolo Amarelo Distrófico.....	35
Figura 7	– Perfil de um Argissolo Vermelho Alítico Típico.....	36
Figura 9	– Perfil de um Luvisolo Crômico Órtico Abrúptico.....	37
Figura 10	– Perfil de um Cambissolo Húmico Distrófico Saprólítico.....	38
Figura 11	– Perfil de um Vertissolo Háptico Carbonático Chernossólico.....	39
Figura 12	– Perfis de um Neossolo Litólico (A); Flúvico (B); Regolítico (C) e Quartzarênico (D).....	42

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Teores de Arsênio extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	52
Gráfico 2	– Teores de Cádmiu extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	53
Gráfico 3	– Teores de Cobalto extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	54
Gráfico 4	– Teores de Cromo extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	55
Gráfico 5	– Teores de Cobre extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	56
Gráfico 6	– Teores de Ferro extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	57
Gráfico 7	– Teores de Manganês extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	58

–

–

Gráfico 8	– Teores de Molibdênio extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	59
Gráfico 9	– Teores de Níquel extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	60
Gráfico 10	– Teores de Chumbo extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	61
Gráfico 11	– Teores de Selênio extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	62
Gráfico 12	– Teores de Zinco extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Conteúdo médio natural de elementos potencialmente tóxicos nos principais tipos de rochas e na solução do solo.....	18
Tabela 2	– Concentração de metais pesados em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura.....	19
Tabela 3	– Localização das amostras de solo coletadas para o estudo (Datum WGS 1984 UTM Zona 24S).....	26
Tabela 4	– Ordem de solos observadas nas áreas estudadas e percentuais de ocupação de cada classe em relação as áreas em estudo e no Estado do Ceará.....	27
Tabela 5	– Recuperação média dos elementos na amostra de referência certificada utilizados nas análises, faixa de valores certificados e recuperados por lixiviação.....	47
Tabela 6	– Resultados das análises físicas e químicas das amostras de solo em estudo...	48
Tabela 7	– Teores pseudo-totais dos elementos nas amostras de solo superficiais e subsuperficiais em estudo, valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	50
Tabela 8	– Coeficientes de correlação linear simples entre teores de metais e propriedades dos solos nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos em estudo.....	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1 Metal Pesado.....	17
2.2 Características dos Elementos em Estudo.....	20
2.2.1 Arsênio.....	20
2.2.2 Cádmio.....	20
2.2.3 Cobalto.....	20
2.2.4 Cobre.....	21
2.2.5 Cromo.....	21
2.2.6 Ferro.....	22
2.2.7 Mercúrio.....	22
2.2.8 Manganês.....	22
2.2.9 Molibdênio.....	23
2.2.10 Níquel.....	23
2.2.11 Chumbo.....	24
2.2.12 Selênio.....	24
2.2.13 Zinco.....	24
2.3 Valores Orientadores de Qualidade do Solo.....	25
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1 Características das áreas estudadas.....	28
3.1.1 Serra de Ibiapaba.....	28
3.1.2 Microrregião do Cariri.....	30
3.1.3 Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape.....	31
3.1.4 Microrregião do Baixo Jaguaribe.....	32
3.2 Características das classes dos solos coletados.....	34
3.2.1 Latossolo.....	34
3.2.2 Argissolo.....	35
3.2.4 Luvissole.....	36
3.2.5 Cambissolo.....	37
3.2.6 Vertissolo.....	39
3.2.7 Neossolos.....	40
3.3 Análises físico-químicas amostras de solo.....	42
3.3.1 pH do Solo.....	42
3.3.2 Bases Trocáveis (Ca, Mg, Na, K).....	43
3.3.3 Acidez Potencial do Solo (H + Al).....	43
3.3.4 Alumínio Trocável.....	43
3.3.5 Fósforo Assimilável.....	43
3.3.6 Carbono Orgânico Total.....	43
3.3.7 Granulometria.....	44
3.4 Metais pesados: Teores pseudo-totais.....	44
3.4.1 Extração dos metais pesados pelo método USEPA 3050B.....	44
3.4.2 Controle de Qualidade das Amostras.....	45
3.4.3 Quantificação dos Elementos das Amostras.....	45
3.5 Análise Estatística dos Dados Obtidos.....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Amostras de referência certificada.....	47
4.2 Análises físico-químicas dos solos.....	47
4.3 Teores pseudo-totais dos elementos.....	50
4.3.1 Arsênio.....	51
4.3.2 Cádmio.....	52

4.3.3 Cobalto	53
4.3.4 Cromo	54
4.3.5 Cobre	55
4.3.6 Ferro	56
4.3.7 Mercúrio	57
4.3.8 Manganês	58
4.3.9 Molibdênio	59
4.3.10 Níquel	60
4.3.11 Chumbo	61
4.3.12 Selênio	62
4.3.13 Zinco	63
4.4 Correlações entre os teores dos elementos e atributos dos solos	64
5. CONCLUSÕES	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

O termo “metal pesado” vem sendo utilizado em diversas pesquisas científicas para se referir a um grupo de elementos químicos, formado por metais, metalóides e não metais, que historicamente são associados a processos de contaminação do meio ambiente e toxicidade.

Os metais pesados presentes no solo podem ter sua origem de maneira natural ou pela ação do homem. Os teores naturais dependem da composição do material que originou o solo, dos processos pedogenéticos envolvidos e do grau de desenvolvimento que o solo se encontra. Essas características são específicas para cada ambiente, o que torna inadequado a utilização destes valores para outras regiões ou áreas diferentes do local de obtenção dos dados. Muitos destes metais pesados são utilizados ou liberados nas atividades industriais, de mineração e na agropecuária, que podem posteriormente serem lançados no ambiente como resíduos. Por conta disso, os solos sob atividade humana possuem maiores concentrações destes metais do que os encontrados naturalmente em solos.

A determinação e quantificação de metais pesados é importante, pois apesar de que alguns apresentem essencialidade comprovada para plantas (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn) e para animais (Ni, Cu, Fe, Cr, Mn), eles podem ser tóxicos em grandes quantidades. Outros não possuem função biológica comprovada (Pb, Hg, As) podem causar problemas, mesmo em quantidades mínimas. Esses metais, diferente dos compostos orgânicos, não se degradam e tendem a se acumular no solo, podendo ser absorvidos pelas plantas e ingressar na cadeia alimentar (BERTON et. al, 2006; SILVA et. al, 2007; SIMÕES, 2014).

O CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, lançou a resolução 420/2009, que contém os critérios necessários para a determinação, quantificação dos metais pesados nos solos brasileiros e valores orientadores para prevenção e investigação. Neste documento o órgão reitera a necessidade dos estados conhecerem os teores dos metais pesados nos solos, pois a existência de áreas contaminadas pode configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente.

No Brasil já foram realizados diversos estudos para determinar a concentração dos metais pesados e como esses elementos estão distribuídos em ambientes sem ou com ação antrópica mínima e em áreas contaminadas (BIONDI et al., 2011; PAYE 2008; SILVA et al., 2007; HACON et al., 2008). Apesar da grande importância do conhecimento da presença e dos teores destes elementos no solo, ainda há poucos trabalhos sobre o assunto. Isso ocorre

devido ao alto custo dos reagentes e dos equipamentos necessários para as extrações e quantificações dos metais pesados.

Nessa dissertação objetivou-se:

- (i) Determinar os teores naturais de Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cobalto, (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Mercúrio (Hg), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Selênio (Se) e Zinco (Zn) em solos de quatro áreas do Estado do Ceará.
- (ii) Correlacionar esses valores com atributos físicos e químicos dos solos.
- (iii) Correlacionar os resultados desse estudo com valores de referência já estabelecidos para outros estados brasileiros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metal Pesado

O termo metal pesado surgiu na década de 30, no livro de Química de Niels Bjerrum (DUFFUS, 2002). Ele definiu que um metal pesado possui densidade superior a 7 g cm^{-3} . Com o passar dos anos essa definição foi alterada por vários autores. Malavolta (1980) definiu como um elemento com densidade maior que 5 g cm^{-3} ou os elementos que possuem número atômico maior que 20. Segundo o dicionário de Ecologia e Ciências Ambientais (1998)

Metals pesados são aqueles metais com número atômicos de médio e altos, como o cobre, o cádmio, a prata, o arsênio, o cromo e o mercúrio, é que são tóxicos em concentrações relativamente baixas. Persistem no ambiente e podem se acumular em níveis que interrompem o crescimento das plantas e interferem na vida animal.

De acordo com um texto publicado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (DUFFUS, 2002), o termo “metal pesado” está sendo usado de maneira errada, pois há uma tendência em assumir que todos os “metais pesados” e seus compostos são tóxicos ou ecotóxicos, não recomendando o uso do termo. Outros termos como elemento traço, têm sido utilizados em publicações que trata de assuntos relacionados a metais pesados, mas eles também são inapropriados, pois não há definição oficial sobre o uso do termo por algum órgão oficial na área de química, como a IUPAC. Neste texto, o termo metal pesado será utilizado para se referir a um grupo de metais e semi-metais com potenciais tóxicos e poluidores, mesmo que alguns deles sejam essenciais para organismos vivos em baixas concentrações (BIONDI, 2010).

Os metais pesados nos solos podem ser originados de fontes naturais, ou através da ação do homem. Os teores naturais de metais no solo (também chamado de “*background level*”) dependem do material sobre o qual o solo se desenvolveu e seus constituintes mineralógicos (tabela 1). Solos que possuem rochas básicas como material de origem, apresentam maiores teores de metais quando comparados com solos que tiveram sua formação sobre gnaisse, arenitos, granitos e siltitos (TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996). Esses solos podem disponibilizar uma maior quantidade de metais para as plantas do que solos desenvolvidos de gnaisse e arenito + sedimentos do terciário (OLIVEIRA, 1996).

A solução do solo geralmente apresenta baixa concentração de metais pesados, na ordem de 1 a 1000 ug L^{-1} , em alguns casos esse valor fica abaixo de 1 ug L^{-1} . Nestas condições, o elemento tende a ficar retido no solo em uma forma não trocável por adsorção

(McBRIDE, 1989).

Tabela 1 – Conteúdo médio natural de elementos potencialmente tóxicos nos principais tipos de rochas e na solução do solo.

Elemento	Crosta terrestre	Rochas ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo
		Ultramáficas	Máficas	Graníticas	Carbonatos	Arenitos	Folhelhos	
-----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	0,009	0,028	0,05	0,22	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	0,08
Cr	100	2980	200	4	11	35	90	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	0,0005
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	58	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	0,005
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	0,08

Soares (2004); Adaptado de Alloway (1990).

As principais fontes antropogênicas de metais pesados no meio ambiente são oriundas de fertilizantes, pesticidas, águas de irrigação contaminadas, resíduos urbanos e industriais, mineração, fundição e refinamento de metais. No meio urbano, as atividades industriais são uma das principais fontes de contaminação de metais pesados. A queima de carvão mineral e petróleo, promovem a liberação de diversos metais pesados (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, V, Ti, Zn) em forma de vapor ou adsorvido ao material particulado emitido na atmosfera (SANTI; SEVA FILHO, 2004; MILANEZ, 2007).

No âmbito rural, os insumos agrícolas como fertilizantes minerais, orgânicos e agroquímicos, aparecem como as principais fontes de entrada de metais no solo. Os adubos fosfatados inorgânicos, como os fosfatos de rocha, fosfato monoamônico, superfosfato triplo e superfosfato simples são utilizados na agricultura para fornecer macronutrientes e micronutrientes para as culturas, mas eles podem conter uma concentração elevada de metais pesados (MALAVOLTA, 1994). Alloway (1990) afirma que os fertilizantes fosfatados são a fonte principal de contaminação de Cd no solo. Freitas et al. (2009) verificaram a presença de Cd e Pb em plantas de milho que foram fertilizadas com diferentes fontes de fósforo, e com o aumento das doses de fertilizante, a concentração destes metais aumentaram nas plantas.

Os agroquímicos como, pesticidas, fungicidas, acaricidas e herbicidas, podem apresentar metais pesados em sua composição (como o arseniato de chumbo PbHAsO₄) e que, após a degradação da molécula, podem ser liberados para o ambiente e causar a contaminação do solo (MALAVOLTA, 1994). De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2000), os

fertilizantes nitrogenados podem conter quantidades elevadas de alguns metais pesados como arsênio e chumbo, como mostra na tabela 2.

Tabela 2 – Concentração de metais pesados em alguns insumos e subprodutos utilizados na agricultura.

Elemento	Lodo de esgoto	Fertilizante fosfatado	-----mg kg ⁻¹ -----			Pesticidas
			Calcário	Fertilizante nitrogenado	Estercos	
						%
As	2-26	2-1200	0,1-24	2-120	3-150	22-60
B	15-1000	5-115	10	6	0,3-0,6	-
Ba	150-4000	200	120-250	-	270	-
Be	4-11	-	1	-	-	-
Br	20-165	3-5	-	8-716	16-41	20-85
Cd	2-1500	0,1-170	0,04-0,1	0,05-8,5	0,3-0,8	-
Ce	20	20	12	-	-	-
Co	2-260	1-12	0,4-3	5-12	0,3-24	-
Cr	20-40600	66-245	10-15	3-19	5,2-55	-
Cu	50-3300	1-300	2-125	1-15	2-60	4-50
F	2-740	8500-38000	300	82-212	7	18-45
Ge	1-10	-	0,2	-	19	-
Hg	0,1-55	0,01-1,2	0,05	0,3-3	0,09-26	0,8-42
Mn	60-3900	40-2000	40-1200	-	30-550	-
Mo	1-40	0,1-60	0,1-15	1-7	0,05-3	-
Ni	16-5300	7-38	10-20	7-38	7,8-30	-
Pb	50-3000	7-225	20-1250	2-1450	6,6-3500	60
Rb	4-95	5	3	2	0,06	-
Sb	-	-	-	2-600	-	-
Sc	0,5-7	7-36	1	-	5	-
Se	2-10	0,5-25	0,08-0,1	-	2,4	-
Sn	40-700	3-10	0,5-4	1,4-16	3,8	-
Sr	40-360	25-500	610	100-5420	80	-
Te	-	20-23	-	-	0,2	-
U	-	30-300	-	-	-	-
V	20-400	2-1600	20	-	-	45
Zn	700-49000	50-1450	10-450	1-42	15-250	1,3-25
Zr	5-90	50	20	6-61	5,5	-

Fonte: Kabata-Pendias;Pendias (2000).

2.2 Características dos Elementos em Estudo

2.2.1 Arsênio

O Arsênio é um metaloide encontrado no grupo 15, com número atômico 33 e massa atômica 75 u. A crosta terrestre apresenta baixa concentração de Arsênio e ocorre principalmente na forma de arsenopirita (FeAsS). É utilizado como conservante de couro e madeira, aditivo em ligas metálicas, em venenos e inseticidas.

O arsênio é carcinogênico, sendo o consumo de água contaminada a via mais comum de exposição do metaloide ao homem. Ele pode causar câncer de pele, distúrbios do sistema nervoso, aumento da frequência de abortos espontâneos, hiperqueratose e outras doenças graves (ABERNATHY et al., 1997). Em Bangladesh mais de 40 milhões de pessoas bebem água contaminada por arsênio, proveniente de aquíferos contaminados naturalmente (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

2.2.2 Cádmio

O cádmio é um metal de transição (II-B), com número atômico 48 e massa 112,4 u. É um metal branco, brilhante, bastante maleável. É um elemento escasso na crosta terrestre. Sua ocorrência na natureza é na forma de sulfeto, geralmente como uma impureza em minérios de zinco, chumbo e cobre.

O cádmio é usado na fabricação de baterias, em galvanoplastia, na produção de pigmentos, produção de ligas metálicas, cerâmicas, reagentes fotográficos e reatores nucleares. Sais de cádmio são empregados como inseticidas e antihelmínticos.

O cádmio se acumula nos rins e fígado das pessoas contaminadas, causando sérios problemas de saúde, como anemia, hipertensão, enfisema pulmonar, câncer, proteinúria e osteoporose. A doença itai-itai ou dói-dói ocorre no Japão, causada pela intoxicação por cádmio, que causa falha nos rins e deixa os ossos moles (INABA et al. 2005).

2.2.3 Cobalto

O Cobalto é um metal de transição (VII-B), de número atômico 27 e massa atômica de

59 u. É um metal duro, ferromagnético, de cor branca azulada. Ele não é encontrado isolado na natureza, normalmente extraído como subproduto do níquel e cobre. Os principais minérios de cobalto são a cobaltita (CoAsS), eritrina $[\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ e cobaltocalcita $(\text{Ca},\text{Co})\text{CO}_3$. É utilizado em ligas metálicas, em pigmentos, eletrodos de baterias, secante para pinturas e revestimentos metálicos.

O cobalto é um elemento essencial para alguns organismos. Ele faz parte da composição estrutural da cianocobalamina (vitamina B12), e da leg-hemoglobina. As vias de intoxicação por cobalto podem ser oral, pelo trato respiratório e pela pele. Ele pode causar insuficiência cardíaca, problemas na tireoide, insuficiência renal, hiperglicemia e câncer (ALVES;DELLA ROSA, 2003).

2.2.4 Cobre

O cobre é um metal de transição (I-B) de número atômico 29 e massa atômica 63,6 u. É um metal maleável, dúctil, de coloração avermelhada e bom condutor de eletricidade. Os minérios de cobre são a calcosite (Cu_2S) e calcopirite (CuFeS_2). O cobre é utilizado em ligas metálicas, produção de condutores elétricos e insumos agrícolas.

O cobre é um elemento essencial para as plantas e os animais. Ele participa na ativação de enzimas e auxilia na resistência de doenças. A intoxicação por cobre pode causar vômitos, diarreia hemorrágica, choque e morte. O valor máximo de cobre permitido para águas doces é de $0,009 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

2.2.5 Cromo

O cromo é um metal de transição (VI-B) de número atômico 24 e massa atômica 52u. É um metal duro, frágil, resistente a corrosão. O principal minério utilizado para extração do cromo é a cromita (FeCr_2O_4). É utilizado em ligas metálicas, corantes, em produtos químicos, no curtimento de couros.

O cromo é um elemento essencial na nutrição humana, exercendo papel importante no metabolismo de lipídios e controle da insulina. A toxicidade deste elemento está relacionada a sua forma de oxidação. O cromo (VI) é altamente carcinogênico, causa irritação dos olhos, corrosão das mucosas e problemas respiratórios. A resolução do CONAMA de 2005

estabelece que o valor máximo permitido de cromo na água é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

2.2.6 Ferro

O ferro é um metal de transição (VIII-B) de número atômico 26 e massa atômica 56u. É o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre apresenta propriedades magnéticas. É encontrado fazendo parte de diversos minerais na natureza, como a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2) e ilmetita (FeTiO_3). É utilizado na produção de aço e outras ligas metálicas.

O ferro é um elemento essencial às plantas e animais. É responsável por ativações enzimáticas nas plantas, catalisador na formação da clorofila e envolvido no mecanismo de transporte de oxigênio no sangue dos animais. A resolução do CONAMA de 2005 estabelece um limite de ferro de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ em águas destinadas ao consumo doméstico. A questão do ferro ser um elemento indesejável no sistema de distribuição de água potável é devido as alterações de sabor, cor e odor que ele pode ocasionar.

2.2.7 Mercúrio

O mercúrio é um metal de transição (II-B) de número atômico 80 e massa atômica 200,5 u. À temperatura ambiente é um metal líquido, inodoro e de cor prateada. O minério mais importante de mercúrio é o cinábrio (HgS). É utilizado na mineração de ouro e prata, fabricação de espelhos, catalizador de reações químicas, lâmpadas fluorescentes e em obturações de dentes.

O mercúrio é um elemento tóxico e se acumula no organismo. As intoxicações leves podem causar anemia, depressão, dores de cabeça, tremores, fraqueza, problemas de audição e visão. Em casos mais severos causa danos ao cérebro, rins e pulmões. A intoxicação pode ocorrer através do contato direto com o metal, com seus vapores ou ingestão de peixes e frutos do mar contaminados com o mercúrio (VARDHAN; GARG, 2005).

2.2.8 Manganês

O manganês é um metal de transição (VII-B) de número atômico 25 e massa atômica

55 u. É o 12º elemento mais abundante da crosta terrestre. É um metal cinzento-prateado, duro e quebradiço. Seus principais minérios são a pirolusita (MnO_2) e rodocrosita ($MnCO_3$). É utilizado na fabricação de ligas metálicas, fabricação de baterias e reagentes químicos.

O manganês é um elemento essencial para as plantas, animais e para o homem. Apesar de ser essencial, o excesso pode causar problemas, como distúrbios psicológicos, problemas de memória, doença de Parkinson, esquizofrenia e insônia. A resolução do CONAMA de 2005 estabelece um valor limite de $0,1\text{mg L}^{-1}$ de manganês na água utilizada para consumo doméstico.

2.2.9 Molibdênio

O molibdênio é um metal de transição (VI-B) de número atômico 42 e massa atômica 95,96 u. É um metal branco prateado, com o sexto maior ponto de fusão entre os elementos naturais. É um elemento raro na crosta terrestre e a molibdenita (MoS_2) é principal fonte comercial de molibdênio. É utilizado na fabricação ligas metálicas, lubrificantes, pigmentos e insumos agrícolas.

O molibdênio é um elemento essencial aos animais e as plantas. É responsável pela ativação de enzimas em animais e em plantas e está envolvido na fixação do nitrogênio em certas bactérias. Os casos de toxidez por molibdênio não são frequentes em plantas e existem poucos estudos sobre o assunto. McGrath et al. (2010), afirmam que a toxicidade do molibdênio é influenciada pelas propriedades do solo e não somente pela disponibilidade do elemento.

2.2.10 Níquel

O níquel é um metal de transição (VIII-B) com número atômico 28 e massa atômica 58,7 u. É um metal branco-prateado, resistente a corrosão. O níquel é extraído de diversos minerais, sendo a pentlandita ($FeSNiS$) o minério principal (CANTO, 1996). É utilizado na fabricação de ligas metálicas, cadinhos de laboratórios químicos e catalisadores.

O níquel é essencial para os seres vivos. É componente estrutural de enzimas, importante na germinação de sementes, na resistência das plantas a doenças e na ativação enzimática nos seres humanos e em animais. O excesso de níquel é prejudicial as plantas.

Berton et al (2006) verificaram que concentrações de níquel no solo acima de $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$ são o suficiente para aumentar a concentração do metal em plantas de feijão, tornando os grãos impróprios para consumo humano.

2.2.11 Chumbo

O chumbo é um metal (IV-A) de número atômico 82 e massa atômica 207,2 u. É um metal branco-azulado, maleável e mau condutor de eletricidade. É usado na construção de baterias, em munições, proteções contra raios-X, pigmentos e em ligas metálicas. A galena (PbS) é a principal fonte mineral de chumbo, mas também pode ser encontrado em minerais de zinco, prata, cobre e urânio (ATSDR, 2007).

O chumbo é um metal tóxico, não apresentando nenhuma função conhecida nos seres vivos e tende a se acumular nos tecidos do homem e de outros animais. A contaminação por chumbo pode causar o aumento da pressão sanguínea, danos aos rins, abortos, danos ao cérebro e câncer (ATSDR, 2007).

2.2.12 Selênio

O selênio é um não metal (VI-A) de número atômico 34 e massa atômica 78 u. É encontrado na natureza em várias formas alotrópicas. É utilizado em células fotoelétricas, catalisador em reações de desidrogenação, como inseticida e fabricação de vidros e esmaltes. Ele é um elemento raro na crosta terrestre e ocorre associado a outros elementos, como chumbo, cobre e telúrio.

O selênio é essencial na dieta de humanos e dos animais em concentrações que variam entre 0,04 a 0,1 mg por dia, sendo tóxico acima de 4 mg por dia. Nuttal (2006) verificou que concentrações de selênio acima de 5 mg kg^{-1} é letal em humanos.

2.2.13 Zinco

O zinco é um metal de transição (II-B) de número atômico 30 e massa atômica 65,4 u. É um metal de coloração branca azulada, utilizado na confecção de ligas metálicas,

pigmentos, desodorantes e insumos agrícolas. Os minerais utilizados na extração do zinco são a esfarelita (ZnS), esmitsonita (ZnCO₃) e franklinita (ZnMnFe)₂O₄.

O zinco é um elemento essencial à vida, atuando na ativação de enzimas, no crescimento das plantas, no sistema imunológico de animais e síntese do DNA. A recomendação diária do consumo de zinco para o homem é de 10 mg. A intoxicação por zinco em humanos é rara, podendo ocasionar irritação das vias aéreas, gastrointestinais e até problemas no sangue (ATSDR, 2005).

2.3 Valores Orientadores de Qualidade do Solo

Valores orientadores de qualidade são concentrações de substâncias químicas determinadas por órgãos governamentais competentes que fornecem orientações sobre a qualidade e as alterações do solo. A legislação brasileira estabelece três valores de orientação: Valores de Referência de Qualidade (VRQ), Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI) (CONAMA, 2009).

Valor de Referência de Qualidade (VRQ): É o valor dos teores naturais de metais pesados nos solos sem a influência da atividade antrópica. É também conhecido como background geoquímico. O VRQ é determinado com base em interpretação estatística das análises físico-químicas dos solos. O CONAMA (2009) sugere o valor do VRQ com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias.

Valor de prevenção (VP): É o valor limite da concentração de uma determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar suas funções: servir como meio básico para a sustentação da vida, manter o ciclo da água e dos nutrientes, servir como meio para produção de alimentos e matéria prima, agir como filtro natural, tampão, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos, servir como meio básico para ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.

Valor de investigação (VI): É o valor da concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos a saúde humana e ao desenvolvimento dos demais organismos vivos. Esses valores são determinados através de pesquisas desenvolvidas por diversos órgãos, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Os órgãos avaliam a toxicidade da substância e nível de exposição dos indivíduos, através de sistemas de modelagens. Uma vez atingido o VI serão necessárias ações para o gerenciamento da contaminação de forma a remediar a área e reduzir o risco de poluição.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho foram realizadas coletas de solo em 16 localidades, situadas em 4 áreas do Estado do Ceará: Serra de Ibiapaba, Microrregião do Baixo Jaguaribe (IDACE, 2004), Região Metropolitana de Fortaleza mais o município de Acarape e Microrregião do Cariri (IDACE, 2004) (FIGURA 1). Em cada localidade foram coletadas amostras de solo na profundidade de 0 a 20 cm da superfície e outra em subsuperfície, com profundidade variável até 1,20 m da superfície do solo (de acordo com a profundidade dos horizontes C e R identificados no campo). As coordenadas geográficas e as localidades de onde os solos foram coletados estão na tabela 3.

Os locais escolhidos para a coleta das amostras de solo e a metodologia utilizada foram baseados em informações de levantamentos feitos anteriormente na região e a classificação do solo foi feita com base em observações da paisagem e nos dados do levantamento exploratório realizado pela SUDENE (1972). Esses locais apresentavam o mínimo de interferência antrópica para que as amostras de solo coletadas estivessem constituídas por componentes exclusivamente naturais, em função do seu material de origem, relevo e clima, com objetivo de estabelecer um conjunto representativo da geologia, pedologia e geomorfologia dos locais. As ordens dos solos encontrados nas áreas em estudo estão na tabela 4. Após a coleta, as amostras foram encaminhadas para o Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará (UFC), para que fossem realizadas as análises físicas e químicas dos solos.

Tabela 3 – Localização das amostras de solo coletadas para o estudo (Datum WGS 1984 UTM Zona 24S).

Amostra	Latitude (m)	Longitude (m)	Altitude (m)	Localidade
1	289190	9575101	863	Ubajara
2	308550	9522669	372	Ipú
3	308615	9522598	361	Ipú
4	430461	9209930	778	Nova Olinda
5	419257	9202941	772	Santana do Cariri
6	534683	9539942	82	Guaiuba
7	536057	9541729	96	Guaiuba
8	537791	9582582	36	Caucaia
9	520221	9607641	52	São Gonçalo do Amarante
10	493917	9622876	20	Paracuru
11	544351	9537881	93	Pacajus
12	538187	9536137	79	Acarape
13	532944	9531005	93	Acarape
14	603566	9474797	41	Palhano
15	623612	9454671	25	Russas
16	631056	9448736	130	Jaguaruana

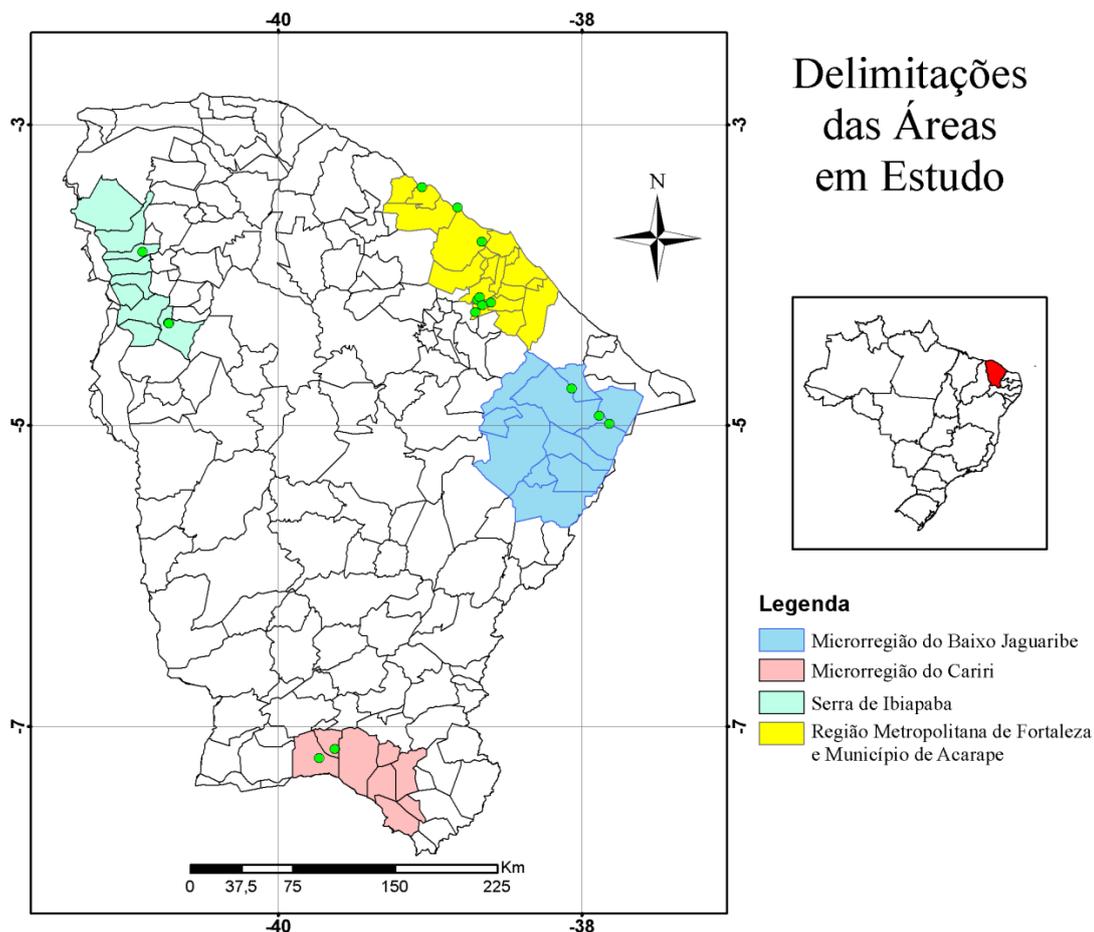
Fonte: O autor

Tabela 4 – Ordem de solos observadas nas áreas estudadas e percentuais de ocupação de cada classe em relação as áreas em estudo e no Estado do Ceará.

Serra de Ibiapaba				
Ordem	Área em Km ²	Área em ha	% em relação à área em estudo	% em relação ao estado
Neossolo Quartzarênico	117,84	11784,21	2,50	0,87
Neossolo Litólico	949,43	94943,32	20,12	3,54
Luvissole	0,97	96,72	0,02	0,00
Latossolo	344,35	34434,89	7,30	4,54
Planossolo	1802,36	180236,07	38,20	8,87
Argissolo	1462,36	146236,42	30,99	3,46
Corpos D'água	40,98	4097,52	0,87	2,69
Totais	4718,29	471829,15	100,00	
Microrregião do Cariri				
Ordem	Área em Km ²	Área em ha	% em relação a área em estudo	% em relação ao estado
Luvissole	2,77	277,43	0,07	0,01
Latossolo	1562,69	156268,75	38,10	20,59
Nitossolo	259,46	25945,80	6,33	20,65
Vertissolo	233,79	23379,18	5,70	13,39
Neossolo Litólico	862,31	86230,62	21,02	3,22
Neossolo Flúvico	213,93	21392,90	5,22	9,18
Argissolo	953,48	95348,36	23,24	2,25
Corpos D'água	13,60	1360,46	0,33	0,89
Totais	4102,03	410203,49	100,00	
Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape				
Ordem	Área em Km ²	Área em ha	% em relação a área em estudo	% em relação ao estado
Argissolo	2209,15	220915,26	33,69	5,22
Latossolo	210,26	21025,60	3,21	2,77
Luvissole	620,55	62055,34	9,46	2,32
Vertissolo	25,45	2545,17	0,39	1,46
Planossolo	849,20	84919,59	12,95	4,18
Gleissolo	115,43	11542,59	1,76	19,83
Neossolo Litólico	183,31	18330,80	2,80	0,68
Neossolo Flúvico	77,18	7718,23	1,18	3,31
Neossolo Quartzarênico	2135,86	213585,55	32,58	15,85
Corpos D'água	130,12	13012,10	1,98	8,54
Totais	6556,50	655650,22	100,00	
Microrregião do Baixo Jaguaribe				
Ordem	Área em Km ²	Área em ha	% em relação a área em estudo	% em relação ao estado
Vertissolo	464,62	46462,20	4,78	26,61
Luvissole	61,68	6168,14	0,63	0,23
Cambissolo	1248,88	124888,00	12,86	89,71
Planossolo	1597,30	159729,80	16,44	21,04
Argissolo	3077,93	307793,35	31,68	7,27
Neossolo Flúvico	972,94	97294,12	10,01	41,74
Neossolo Litólico	1668,63	166862,68	17,18	6,22
Neossolo Quartzarênico	170,24	17023,71	1,75	1,26
Neossolo Regolítico	262,20	26220,20	2,70	30,32
Corpos D'água	190,65	19064,66	1,96	12,52
Totais	9715,07	971506,86	100,00	

Fonte: O autor.

Figura 1 – Mapa do Estado do Ceará com as delimitações das áreas em estudo.



Fonte: O autor.

3.1 Características das áreas estudadas.

3.1.1 Serra de Ibiapaba

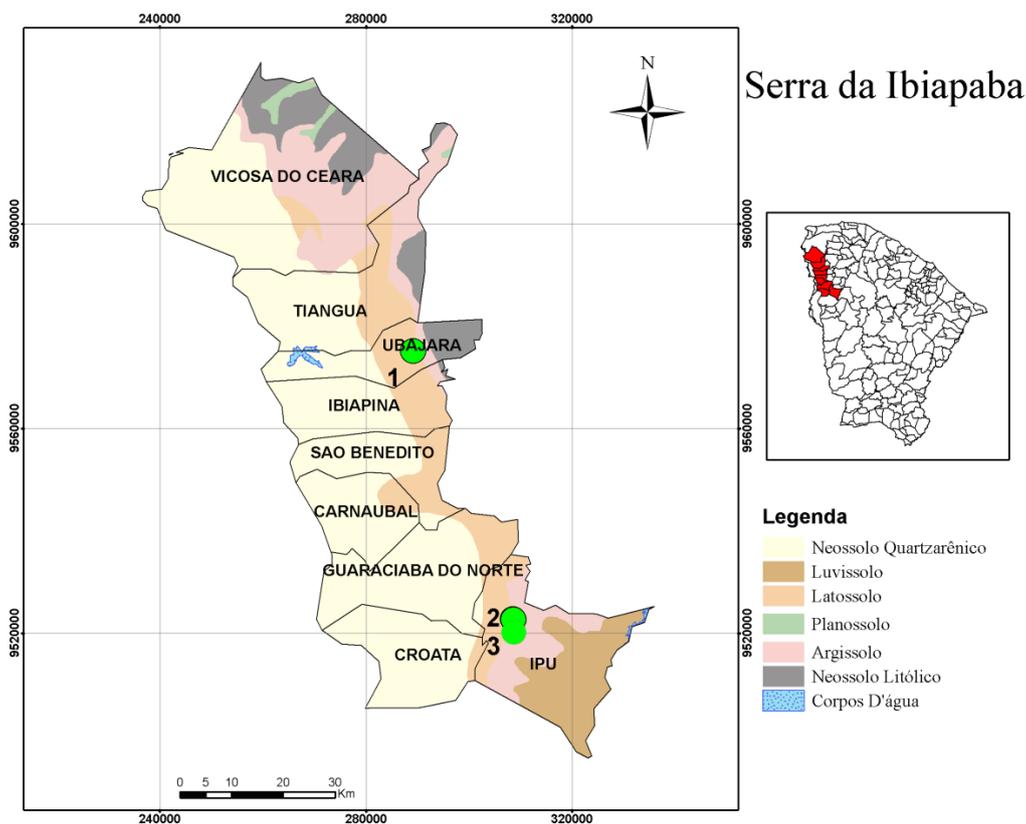
A Serra de Ibiapaba, também conhecida como Serra Grande, Planalto da Ibiapaba e Cuesta da Ibiapaba, é uma região montanhosa que fica a noroeste do Ceará e faz divisa com o Estado do Piauí. A serra tem uma área de 5.071,142 km² e nela ficam localizados 8 municípios: Guaraciaba do Norte, São Benedito, Ibiapina, Ubajara, Tianguá, Carnaubal, Viçosa do Ceará, Croatá e Ipu. A serra constitui um planalto sedimentar do tipo cuesta, com relevo dissimétrico e altitudes médias variando entre 650 a 900 metros (SILVA;CAVALCANTE, 2004).

A formação geológica da serra é composta por rochas sedimentares da Formação Serra

Grande (Silutiano-Devoniano) e sua camada superficial constituída de rochas do tipo arenito. Dessas rochas se originaram os solos arenosos profundos (Nessosolos Quartzarênicos) e solos areno-argilosos muito intemperizados (Latosolos Vermelho-Amarelos) (SILVA;CAVALCANTE, 2004). Há escassez de recursos hídricos superficiais na região devido a permeabilidade das formações areníticas, que propicia a recarga do aquífero, mas a obtenção da água subterrânea é dificultada pela profundidade do lençol freático (SANTOS;SOUZA, 2002).

As amostras de solo coletadas na serra foram feitas nos municípios de Ubajara (ponto 1) e Ipú (pontos 2 e 3), e de acordo com o mapa exploratório de solos feitos pela SUDENE (1972) e observações feitas no local, os solos coletados pertencem a ordem dos Latossolos (FIGURA 2).

Figura 2 – Mapa de Solos da Serra da Ibiapaba.



Fonte: O autor.

Devido a altitude, as temperaturas da Serra da Ibiapaba são mais baixas em relação as demais regiões do Ceará, com ocorrência de neblina no começo da manhã. O período chuvoso

ocorre entre os meses de janeiro a junho e estiagem no restante do ano. O período mais frio ocorre entre os meses de junho e julho, condicionando a época de plantio em maio e parte do desenvolvimento da planta no período mais seco (SANTOS;SOUZA, 2002). A vegetação primária que compõe a serra é representada essencialmente por caatingas densas, carrascos e matas plúvio-nebulares. (SILVA;CAVALCANTE, 2004). A agricultura é a principal atividade econômica dos municípios situados na serra. A região está ganhando destaque na produção de alimentos orgânicos e frutas de clima temperado, onde as exportações se destinam aos estados do Ceará, Piauí e Maranhão.

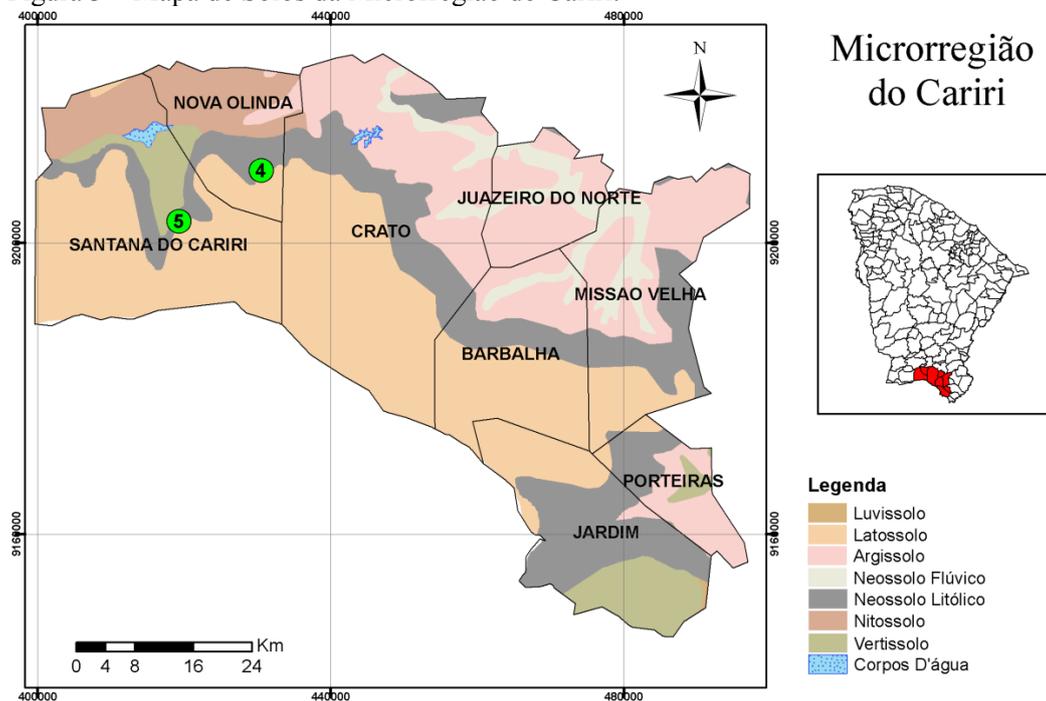
3.1.2 Microrregião do Cariri

A microrregião do Cariri fica localizada ao sul do Ceará, com área de 4.115,828 km² e está dividida em 8 municípios: Nova Olinda, Santana do Cariri, Crato, Juazeiro do Norte, Barbalha, Missão Velha, Porteiras e Jardim (IDACE, 2004). O relevo da microrregião abrange depressões sertanejas e parte da chapada do Araripe, com altitudes médias de 400 a 500 m, com pontos chegando acima dos 900 m. A formação geológica da microrregião abrange desde a depressão sertaneja II ao Grupo Araripe, composta por 3 formações: a Formação Missão Velha, constituída por arenitos, argilitos e siltitos; a Formação Santana, constituída de calcários, folhelhos e siltitos; e a Formação Exu, que é formada de arenitos, siltitos e conglomerados, que originaram os solos da microrregião (Latosolos Vermelho-Amarelos, Neossolos e Argissolos) (SILVA;CAVALCANTE, 2004 ; BRANDÃO;FREITAS, 2014).

O clima da microrregião varia de tropical quente semi-árido (Juazeiro do Norte) a tropical quente subúmido (Santana do Cariri), com temperaturas médias anuais de 22°C a 28°C (SILVA;CAVALCANTE, 2004). O período chuvoso ocorre entre os meses de dezembro a abril. A vegetação que compõe a microrregião é composta por caatinga, mata seca, carrasco e cerradão. O turismo religioso e o ecológico são os fortes da microrregião, com destaque para a festa do pau da bandeira de Barbalha, as Romarias de Juazeiro do Norte e o Geopark Araripe.

As amostras de solo que foram coletadas na microrregião do Cariri foram feitas nos municípios de Nova Olinda (ponto 4) e Santana do Cariri (ponto 5). De acordo com observações locais e com o mapa exploratório de solos feitos pela SUDENE (1972), os solos coletados dos 2 pontos pertencem a ordem dos Latossolos (FIGURA 3).

Figura 3 – Mapa de Solos da Microrregião do Cariri.



Fonte: O autor.

3.1.3 Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape

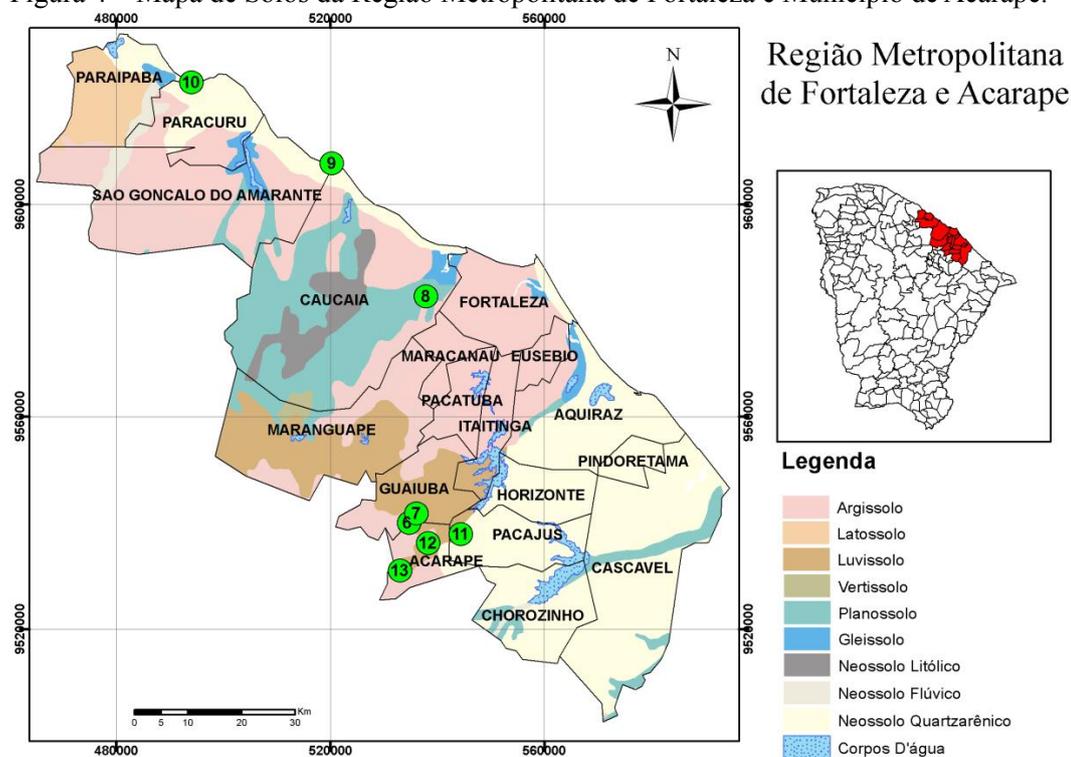
A área em estudo compreende os municípios da Região Metropolitana de Fortaleza (Fortaleza, Maracanaú, Caucaia, Paracuru, São Gonçalo do Amarante, Paraipaba, Eusébio, Aquiraz, Pindoretama, Cascavel, Horizonte, Pacajus, Guaiuba, Chorozinho, Itaitinga, Maranguape e Pacatuba) e o município de Acarape. O relevo da região abrange das planícies e tabuleiros costeiros a depressão sertaneja I (BRANDÃO;FREITAS, 2014). O clima predominante na região é tropical quente subúmido, com temperatura média anual de 24°C a 27°C. A vegetação da região é formada por um complexo vegetacional, que envolve espécies da vegetação das dunas, tabuleiros, caatinga e mata seca.

Os sedimentos arenoquartzosos do período Quaternário originaram os Neossolos Quartzarênicos nas praias e dunas. Os sedimentos argilo-siltosos, arenosos do período Quaternário deram origem aos Gleissolos, Planossolos e Neossolos Flúvicos nas planícies fluviomarinhas, fluviais e várzeas. Rochas do embasamento Cristalino, do período Pré-Cambriano, originaram os Argissolos Vermelho-Amarelos e Neossolos Litólicos nos maciços residuais. Na depressão sertaneja II as rochas do embasamento Cristalino do período Pré-

Crambiano, deram origem aos Argissolos Vermelho-Amarelos, Luvisolos, Planossolos e Neossolos Litólicos (SILVA;CAVALCANTE, 2004).

As amostras de solo que foram coletadas na região foram feitas nos municípios de Guaiúba (pontos 6 e 7), Caucaia (ponto 8), São Gonçalo do Amarante (ponto 9), Paracuru (ponto 10), Pacajus (ponto 11) e Acarape (pontos 12 e 13). De acordo com observações locais e com o mapa exploratório de solos feitos pela SUDENE (1972), os solos coletados no ponto 8 pertencem a ordem dos Argissolos, nos pontos 6, 7, 11 e 12 a ordem dos Luvisolos, Neossolo Quartzarênico no ponto 9 e 10 e Vertissolo no ponto 13.(FIGURA 4).

Figura 4 – Mapa de Solos da Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape.



Fonte: O autor.

3.1.4 Microrregião do Baixo Jaguaribe

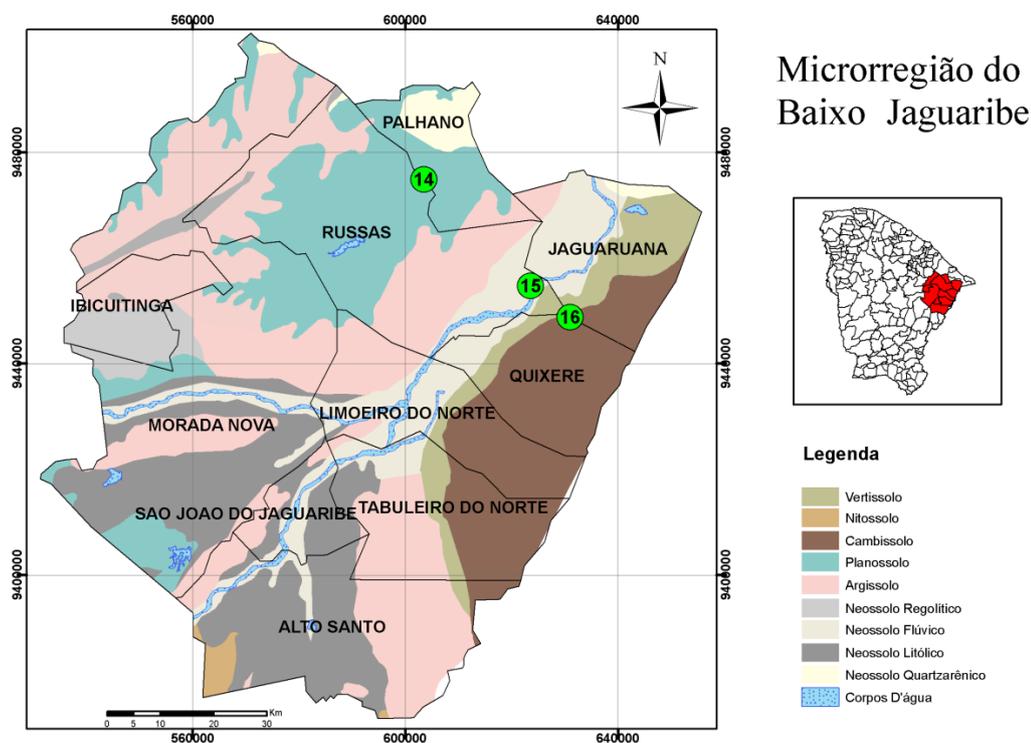
A microrregião do Baixo Jaguaribe fica localizada a leste do Estado do Ceará, fazendo divisa com o Rio Grande do Norte. É composta por 10 municípios: Palhano, Jaguaruana, Russas, Quixeré, Ibicuitinga, Limoeiro do Norte, Morada Nova, São João do Jaguaribe, Tabuleiro do Norte e Alto Santo. O relevo da microrregião abrange a depressão sertaneja I, tabuleiros costeiros, planície aluvial do Rio Jaguaribe e a chapada do Apodi

(SILVA;CAVALCANTE, 2004, BRANDÃO;FREITAS, 2014). O clima predominante é o tropical quente semi-árido, com temperaturas médias anuais de 23°C e 28°C. A vegetação da microrregião abrange o complexo vegetacional da zona litorânea, caatinga e mata ciliar.

As rochas sedimentares do período Cretáceo deram origem aos Cambissolos e Neossolos Litólicos da Chapada do Apodi. As rochas cristalinas do período Pré-Cambriano originaram os Neossolos Litólicos, Planossolos e Luvisolos da depressão sertaneja I. Os tabuleiros foram formados por sedimentos argilo-arenosos e arenosos do período Terciário-Quaternário, que deram origem aos Argissolos Vermelho-Amarelos e os Neossolos Quartzarênicos. As planícies aluviais e várzeas foram formados pro sedimentos argilosos, siltosos e arenosos do período Quaternário, dando origem aos Neossolos Flúvicos, Vertissolos e Planossolos (SILVA;CAVALCANTE, 2004).

As amostras de solo que foram coletadas na região foram feitas nos municípios de Palhano (ponto 14), Russas (ponto 15) e Jaguaruana (ponto 16). De acordo com observações locais e com o mapa exploratório de solos feitos pela SUDENE (1972), os solos coletados nos pontos pertencem a ordem dos Luvisolos (ponto 14), Neossolos Flúvicos (ponto 15) e Cambissolos (ponto 16) (FIGURA 5).

Figura 5 – Mapa de Solos da Microrregião do Baixo Jaguaribe.



Fonte: O autor.

3.2 Características das classes dos solos coletados.

3.2.1 Latossolo

Os Latossolos são solos formados predominantemente por material mineral muito intemperizado, apresentando horizonte diagnóstico B latossólico imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200 cm a 300 cm da superfície do solo, se o horizonte A apresentar mais de 150 cm de espessura (FIGURA 6). É a classe de solo que apresenta maior representação geográfica no Brasil em relação aos demais tipos de solos (EMBRAPA, 2006).

As argilas dos Latossolos são predominantemente do tipo caulinita, com as partículas revestidas por óxidos de ferro, que são responsáveis pelas cores avermelhadas. A transição entre horizontes pode ser gradual ou difusa, com pouco ou inexistente incremento de argila do horizonte A para o B. Em geral, são solos ácidos, apresentando baixa saturação por bases, distróficos, álicos ou alumínicos. São típicos das regiões tropicais e equatoriais, podendo ocorrer em zonas subtropicais e são originados a partir de diversas espécies de rochas e sedimentos, sob condições de clima e tipos diversos de vegetação. (EMBRAPA, 2006).

O solo do ponto 1 foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico com base nas observações locais, nas análises físico-químicas e com dados do levantamento exploratório realizado no Ceará pela SUDENE (1972). No horizonte superficial as areias apresentam quartzo, grãos vítreos e traços de turmalina. No sub-superficial apresenta grãos de quartzo, grãos vítreos, traços de concreções ferruginosas, hornblenda e detritos. Os solos dos pontos 2 e 3 foram classificados como Latossolo Vermelho Escuro Eutrófico com base nas análises físicas, químicas, observações locais e com os dados do levantamento exploratório no Ceará feito pela SUDENE (1972). No horizonte superficial as areias são compostas por quartzo vítreo incolor e algum sacaroidal, traços de ilmetita, turmalina, mica e detritos de raízes, cascas de sementes e carvão. No sub-superficial as areias são compostas de quartzo vítreo incolor e algum sacaroidal, com aderência argilo-ferruginosa esparça, ilmetita e traços de turmalina, mica e concreções ferruginosas.

Figura 6 – Perfil de um Latossolo Amarelo Distrófico.



Fonte: Acervo Embrapa Solos

3.2.2 Argissolo

Os Argissolos são solos constituídos de material mineral com argila de atividade baixa ou alta, apresenta horizonte B textural que se encontra imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte superficial, exceto o hístico e não deve apresentar os requisitos estabelecidos para serem classificados nas classes dos Luvisolos, Planossolos, Plintossolos ou Gleissolos. Eles apresentam incremento de argila do horizonte superficial para o horizonte B, com transição clara, abrupta ou gradual (EMBRAPA, 2006).

Os Argissolos possuem profundidade variável, de cores avermelhadas ou amareladas e raramente brunadas ou acizentadas. A textura varia de arenosa a argilosa no horizonte A e de média a muito argilosa no horizonte B (EMBRAPA, 2006). São forte a imperfeitamente drenados, o que indica que estes solos podem apresentar problemas de infiltração. A figura 7 mostra o perfil de um Argissolo.

O solo do ponto 8 foi classificado como Argissolo Vermelho Amarelo Equivalente Eutrófico plântico com base nas análises físicas, químicas, observações locais e com os dados do levantamento exploratório no Ceará feito pela SUDENE (1972). A camada superficial apresenta quartzo, detritos, traços de concreções calcedonizadas, feldspato, turmalina e

estauroлита. Na sub-superfície apresenta quarto hialino e traços de feldspato, turmalina e detritos.

Figura 7 – Perfil de um Argissolo Vermelho Alítico Típico.



Fonte: Acervo Embrapa solos

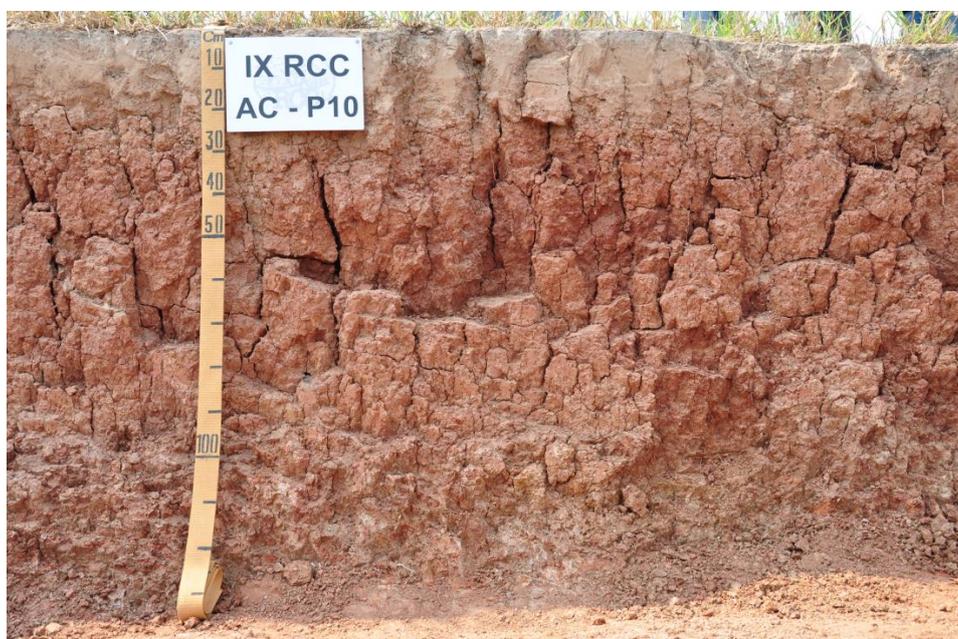
3.2.4 Luvisolo

Os Luvisolos são solos de constituição mineral, não hidromorfos, que apresentam horizonte B textural com argila de atividade alta e saturação por bases alta, imediatamente abaixo de horizonte A ou E. A transição para o horizonte B textural é clara ou abrupta, com horizonte Bt de coloração avermelhada, amarelada e menos frequentemente, brunada ou acinzentada. São imperfeitamente drenados, normalmente apresentam profundidade entre 60 e 120 cm (FIGURA 9) e sequência de horizontes A, Bt e C (EMBRAPA, 2006).

Estes solos são moderadamente ácidos a ligeiramente alcalinos, com teores de alumínio extraíveis baixos ou nulos. Apresentam valores elevados para a relação molecular K_i no horizonte Bt, normalmente entre 2,4 e 4,0, denotando presença, em quantidade variável, mas expressiva, de argilominerais do tipo 2:1. A estrutura é usualmente em blocos, moderada ou fortemente desenvolvida, ou prismática, composta de blocos angulares e subangulares (EMBRAPA, 2006). São solos típicos da região nordestina do Brasil, ocupando expressivas áreas do semi-árido.

Os solos dos pontos 6, 7, 11, 12 e 14 foram classificados como Luvisolos Crômicos com base nos dados do levantamento exploratório realizado no Ceará pela SUDENE (1972), nas observações locais e nas análises físico-químicas dos solos. Apesar do ponto 12 estar dentro de uma grande região classificada como Planossolo, o mesmo apresenta características que o classifica como um Luvisolo. No horizonte superficial este solo apresenta quartzo hialino, mica biotita e traços de muscovita intemperizada, fragmentos de rocha com manganês e quartzo, feldspato e detritos. Em sub-superfície apresenta quartzo hialino, fragmentos de rocha com mica, manganês e quartzo, mica muscovita e biotita e traços de feldspato e granada.

Figura 9 – Perfil de um Luvisolo Crômico Órtico Abrúptico.



Fonte: Acervo Embrapa Solos

3.2.5 Cambissolo

Os Cambissolos são solos constituídos por material mineral, com horizonte B incipiente subjacente a qualquer tipo de horizonte superficial, desde que não satisfaçam os requisitos para enquadrá-los nas classes Vertissolos, Plintossolos e Chernossolos (EMBRAPA, 2006). Por conta da heterogeneidade do material de origem, das formas de relevo e das condições climáticas, as características destes solos variam muito de um local para outro. Estes solos têm seqüência de horizontes A ou hístico, Bi, C, com ou sem R. O horizonte B

incipiente (Bi) apresenta uma textura franco-arenosa ou mais argilosa, geralmente apresenta teores uniformes de argila, podendo ocorrer ligeiro decréscimo ou um pequeno incremento de argila do A para o Bi (EMBRAPA, 2006).

Estes solos podem apresentar o horizonte Bi com estrutura em blocos, granular ou prismática, havendo casos, também, de solos com ausência de agregados, com grãos simples ou maciços. São solos fortemente até imperfeitamente drenados, de rasos a profundos, de cor bruna ou brunoamarelada até vermelho escuro, e de alta a baixa saturação por bases e atividade química da fração coloidal (EMBRAPA, 2006). A figura 10 mostra o perfil de um Cambissolo.

O solo do ponto 16 foi classificado como Cambissolo Háptico com base nas análises físicas, químicas, observações locais e com os dados do levantamento exploratório no Ceará feito pela SUDENE (1972). No horizonte superficial as areias apresentam quartzo vítreo, concreções goetíticas, hematíticas e traços de turmalina, biotita e titanita. Na Sub-superfície as areias apresentam quartzo vítreo e hialino, concreções goetíticas, limoníticas e traços de ilmetita, manganês e detritos.

Figura 10 – Perfil de um Cambissolo Húmico Distrófico Saprolítico.



Fonte: Acervo Empraba Solos

3.2.6 Vertissolo

Os Vertissolos são solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte vértico e pequena variação textural ao longo do perfil, não sendo o suficiente para caracterizar um horizonte B textural (EMBRAPA, 2006). Estes solos apresentam sequência de horizonte do tipo A-Cv ou A-Biv-C. Sua textura é normalmente argilosa ou muito argilosa, podendo ser média nos horizontes superficiais. Sua consistência varia de muito duro a extremamente duro quando seco, firme a extremamente firme quando úmido, e muito plástico e muito pegajoso quando molhado. Em termos de drenagem, variam de imperfeitamente a mal drenados.

Estes solos aumentam o seu volume com o aumento do teor de umidade no solo, fendas profundas na época seca, e evidências de movimentação da massa do solo, sob a forma de superfície de fricção (*slickensides*) (EMBRAPA, 2006). Os Vertissolos ocorrem normalmente em ambientes de bacias sedimentares ou a partir de sedimentos com predomínio de materiais de textura fina e com altos teores de cálcio e magnésio, ou ainda diretamente de rochas básicas ricas em cálcio e magnésio. Podem ocorrer em diversos tipos de clima, dos mais úmidos (com estação seca definida) aos mais secos, tendo grande expressão nas bacias sedimentares localizadas na região semi-árida do Nordeste brasileiro. Quanto ao relevo, estes solos estão distribuídos em áreas aplanadas a pouco movimentadas e, menos freqüentemente, em áreas movimentadas, como encostas e topos de serras ou serrotes (EMBRAPA, 2006). A figura 11 é um exemplo perfil de Vertissolo.

Figura 11 – Perfil de um Vertissolo Háptico Carbonático Chernossólico.



Fonte: Acervo da Embrapa Solos.

Apesar de estar localizado em uma região com predomínio de Luvisolos, o solo do ponto 13 foi classificado como Vertissolo Háptico com base nos dados do levantamento exploratório no Ceará feito pela SUDENE (1972), nas análises físicas, químicas, observações locais. O horizonte superficial apresenta quartzo hialino e vítreo incolor, concreções calcárias e traços de concreções manganosas, biotita, ilmetita e feldspato. Em sub-superfície o solo apresenta quartzo hialino e vítreo incolor, feldspatos e traços de concreções ferruginosas, turmalina, ilmetita, rutilo e concreções calcárias.

3.2.7 Neossolos

Os Neossolos são solos formados por material mineral ou por material orgânico pouco espesso, que não apresentam alterações expressivas em relação ao material originário, devido à baixa intensidade dos processos pedogenéticos (EMBRAPA, 2006). Eles possuem seqüência de horizonte A-R, A-C-R, A-Cr-R, A-Cr, A-C, O-R ou H-C, mas não devem atender aos requisitos estabelecidos para serem enquadrados nas classes dos Chernossolos, Vertissolos, Plintossolos, Organossolos ou Gleissolos. Esta classe admite diversos tipos de horizontes superficiais. Alguns solos podem apresentar o horizonte B, mas com insuficiência de requisitos para caracterizar qualquer tipo de horizonte B diagnóstico. Podem ocorrer horizontes C diagnósticos para outras classes, desde que não se enquadrem nas classes dos Gleissolos, Vertissolos ou Plintossolos (EMBRAPA, 2006).

De acordo com EMBRAPA (2006), os Neossolos são divididos em 4 subordens:

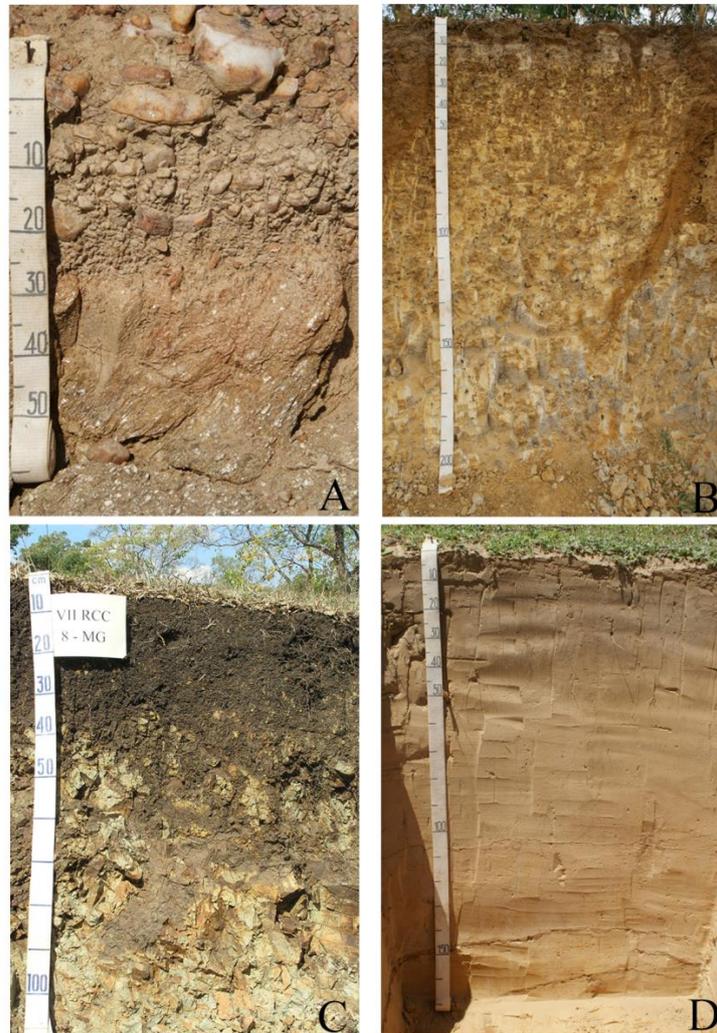
- **NEOSSOLOS LITÓLICOS:** Apresentam horizonte A ou hístico diretamente sobre a rocha ou sobre um horizonte C ou Cr ou sobre material com 90% (por volume), ou mais de sua massa constituída por fragmentos de rocha com diâmetro maior que 2 mm e que apresentam um contato lítico típico ou fragmentário dentro de 50cm da superfície do solo (FIGURA 12A). Admite um horizonte B em início de formação, cuja espessura não satisfaz a qualquer tipo de horizonte B diagnóstico (EMBRAPA, 2006).
- **NEOSSOLOS FLÚVICOS:** São derivados de sedimentos aluviais com horizonte A sobre horizonte C constituído de camadas estratificadas (FIGURA 12B), sem relação pedogenética entre si, devendo apresentar distribuição irregular do conteúdo de carbono orgânico em profundidade, dentro de 150 cm da superfície do solo ou

camadas estratificadas em 25% ou mais do volume do solo, dentro de 150 cm da superfície do solo (EMBRAPA, 2006).

- **NEOSSOLOS REGOLÍTICOS:** São solos com horizonte A sobrejacente a horizonte C ou Cr e contato lítico a uma profundidade maior que 50 cm (FIGURA 12C). Pode admitir horizonte Bi com menos de 10 cm de espessura, desde que possua 4% ou mais de minerais primários alteráveis na fração areia total e/ou mais de 5% do volume da massa do horizonte C ou Cr, dentro de 150cm de profundidade, apresentando fragmentos de rocha semi-intemperizada, saprolito ou fragmentos formados por restos da estrutura orientada da rocha que deu origem ao solo (EMBRAPA, 2006).
- **NEOSSOLOS QUARTZARÊNICOS:** São solos com seqüência de horizontes A-C, sem contato lítico dentro de 50 cm de profundidade (FIGURA 12D). Apresentam textura areia ou areia franca nos horizontes até a profundidade mínima de 150 cm a partir da superfície do solo ou até um contato lítico. São solos essencialmente quartzosos, tendo nas frações areia grossa e areia fina 95% ou mais de quartzo, calcedônia e opala e praticamente ausência de minerais primários alteráveis (EMBRAPA, 2006).

Os solos dos pontos 9 e 10 foram classificados como Neossolos Quartzarênicos Órticos e o solo 15 foi classificado como Neossolo Flúvico Psamítico com base nas análises físicas, químicas, observações locais e com os dados do levantamento exploratório no Ceará feito pela SUDENE (1972). Os solos 9 e 10 apresentam no horizonte superficial quartzo e traços de grãos contendo óxido de ferro e manganês aderidos. Em sub-superfície apresenta quartzo hialino e traços de grãos com aderência de óxidos de ferro. No solo 15 o horizonte superficial apresenta quartzo e traços de biotita, muscovita, apatita, feldspato e ilmetita. Em sub-superfície apresenta quartzo com aderência de óxido de ferro, feldspato e traços de anfibólio-hornblenda.

Figura 12 – Perfis de um Neossolo Litólico (A); Flúvico (B); Regolítico (C) e Quartzarênico (D).



Fonte: Acervo da Embrapa Solos

3.3 Análises físico-químicas das amostras de solo

3.3.1 *pH do Solo*

A determinação do pH do solo foi feita em água, na proporção de 1:2,5, conforme descrito no manual da Embrapa (1997).

3.3.2 Bases Trocáveis (Ca, Mg, Na, K)

As bases trocáveis do solo foram extraídas conforme descrito no manual de análise de solos da Embrapa (1997). Para a extração foi utilizada a solução de acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1N. O extrato foi filtrado em papel de filtro de passagem lenta (faixa azul) e os teores de cálcio, sódio e potássio foram determinados pelo espectrofotômetro de chama (DM-62). O magnésio foi determinado através do espectrofotômetro de absorção atômica iCE 3300.

3.3.3 Acidez Potencial do Solo (H + Al)

A acidez potencial do solo foi extraída do solo com a solução tamponada de acetato de cálcio $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1N. Após a agitação, foram retiradas alíquotas para a quantificação da acidez potencial por titulação com NaOH 0,0606 e fenolftaleína a 3% como indicador (EMBRAPA, 1997).

3.3.4 Alumínio Trocável

O alumínio trocável foi extraído através da solução de cloreto de potássio (KCl) 1N. A determinação do alumínio foi feita por titulação das alíquotas com NaOH 0,025N e o azul de bromotimol como indicador (EMBRAPA, 1997).

3.3.5 Fósforo Assimilável

O fósforo foi extraído pelo extrator de Mehlich 1 (EMBRAPA, 1997). Uma alíquota de 5 mL foi utilizada para a determinação do fósforo pelo método sulfo-bismuto-molibdico e as leituras foram realizadas no espectrofotômetro BEL 2000-UV a 660 nm.

3.3.6 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total foi determinado por oxidação da matéria orgânica via úmida

com solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Após a oxidação, o conteúdo dos tubos de digestão foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($Fe(NH_4)_2(SO_4).6H_2O$) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ na presença do indicador ferroin e posteriormente estimado o teor de matéria orgânica (MATTOS; MENDONÇA, 2005).

3.3.7 Granulometria

A análise granulométrica foi feita de acordo com o manual de métodos da Embrapa (1997). O hidróxido de sódio (NaOH) 1N foi utilizado como dispersante das partículas. As areias foram separadas através de uma peneira com malha de 0,053 mm de diâmetro. O silte e a argila foram separados por sedimentação, conforme a Lei de Stoke.

3.4. Metais pesados: Teores pseudo-totais

3.4.1 Extração dos metais pesados pelo método USEPA 3050B

A resolução do CONAMA Nº 420, de 28 de dezembro de 2009, determina que a metodologia empregada para a extração de metais pesados em solos seja a USEPA 3050, 3051 ou suas atualizações. A resolução também determina a realização de análises em materiais de referências certificados, com a finalidade de comprovar a exatidão dos resultados por meio de ensaios paralelos.

Para a extração dos metais foi utilizado à metodologia da USEPA 3050B (USEPA, 1996). Foi utilizado 0,5 g de cada amostra de solo no processo de extração. A digestão das amostras foi feita em tubos de digestão em bloco digestor aberto. Em cada tubo foi adicionado 10 ml de ácido nítrico (HNO_3) 1:1 e foi aquecido a $95 \pm 5^\circ C$ por 15 minutos. Após o período de aquecimento, os tubos de digestão foram retirados do bloco para esfriar. Foi adicionado 5 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e as amostras foram aquecidas novamente a $95 \pm 5^\circ C$ até reduzirem o seu volume para aproximadamente 5 ml.

Após o aquecimento os tubos com as amostras foram retirados do bloco digestor para esfriar e posteriormente foi adicionado 2 ml de água destilada e 3 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%. Em seguida cada amostra recebeu 1 ml de peróxido de hidrogênio

(H₂O₂) até cessar a efervescência, não ultrapassando os 10 ml de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) por amostra. Então as amostras foram aquecidas novamente a 95 ± 5°C até reduzirem o seu volume para aproximadamente 5 ml. Após a redução as amostras os tubos foram retirados do bloco para esfriar.

Por fim, foi adicionado 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado em cada tubo e foram aquecidos por 15 minutos a 95 ± 5°C. O conteúdo de cada tubo de digestão foi filtrado em papel Whatman N°42 e teve seu o volume aferido para 50 ml em balões volumétricos. Os extratos de cada amostra foram acondicionados em recipientes plásticos.

3.4.2 Controle de Qualidade das Amostras

O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando amostra de referência certificada e soluções multielementares de referência (spikes) com concentrações conhecidas dos metais analisados. O material utilizado como referência certificada foi a amostra de solo SRM 2709 San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations), certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST).

O mesmo procedimento utilizado para a extração dos metais das amostras de solo foi utilizado na amostra certificada. Os spikes foram confeccionados a partir de soluções-estoque de 1000 mg L⁻¹ (SpecSol®), com concentração igual ao ponto central da curva de calibração do aparelho para cada metal.

3.4.3 Quantificação dos Elementos das Amostras

A determinação dos teores de Al, As, B, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti e Zn foi efetuada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/ICAP 6300 DUO, Thermo Scientific) com modo de observação dupla (axial e radial). Os parâmetros operacionais do equipamento foram utilizados segundo a recomendação do fabricante.

As curvas de calibração utilizadas para a quantificação dos elementos foram preparadas a partir de padrões de 1000 mg L⁻¹ (SpecSol®) utilizando-se água ultra pura para diluição. As curvas de calibração de cada elemento analisado apresentaram valores de r superiores a 0,999. Todos os reagentes utilizados nas análises possuíam pureza analítica. As soluções e o branco foram preparados com água ultra pura. No processo de limpeza das

vidrarias elas foram deixadas de molho em solução de ácido nítrico (HNO_3) 5% por 24 horas e enxaguadas em água destilada.

3.5 Análise Estatística dos Dados Obtidos

Devido ao caráter exploratório, foi realizada a estatística descritiva (média, mediana, desvio) dos dados obtidos de cada amostra e foram estabelecidas correlações lineares de Pearson entre metais e destes com características do solo utilizando o programa estatístico SIGMA PLOT V.11.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Amostras de referência certificada.

Os valores dos elementos obtidos pela digestão pseudo-total (método 3050B) da amostra de referência SRM 2709a encontram-se na tabela 5. De um modo geral, as taxas de recuperação dos elementos foram satisfatórias, pois os valores recuperados estão dentro da faixa de variação dos valores certificados (NIST, 2009), atestando a qualidade das análises. Apenas o chumbo obteve uma taxa de recuperação abaixo dos valores certificados e o selênio apresentou uma taxa de recuperação acima dos valores certificados.

Em relação aos spikes, as recuperações foram satisfatórias para todos os elementos avaliados. Os percentuais de recuperação foram de 92% para arsênio, 95% para cádmio, 108% para cobalto, 94% para cromo, 102% no cobre, 106% para o ferro, 104% para o mercúrio, 106% no manganês, 103% para molibdênio, 102% no níquel, 96% para o chumbo, 93% para selênio e 102% no zinco.

Tabela 5 - Recuperação média dos elementos na amostra de referência certificada utilizados nas análises, faixa de valores certificados e recuperados por lixiviação.

Elemento	Valor determinado	Faixa de variação dos valores certificados (NIST 2709a)	Valor médio certificado (NIST 2709a)	Valor médio recuperado (determinado)
		mg kg ⁻¹		%
As	7,01	6,4 - 10	8,2	85
Cd	0,59	0,33 - 0,66	0,495	119
Co	56,75	46 - 67	56,5	100
Cr	10,07	8,2 - 13	10,6	95
Cu	26,73	24 - 28	26	103
Fe	22059,05	22000 - 26000	24000	92
Hg	0,80	0,79 - 0,92	0,855	94
Mn	406,67	380 - 450	415	98
Mo	0,72	*	*	*
Ni	62,74	59 - 71	65	97
Pb	6,67	8,1 - 11	9,55	70
Se	2,62	0,69 - 1,9	1,295	203
Zn	78,78	69 - 87	78	101

* Valores não certificados pelo NIST. Fonte: O autor.

4.2 Análises físico-químicas dos solos.

Os resultados obtidos das análises físicas e químicas de rotina das amostras de solo em estudo estão na tabela 6. Os tipos de solos encontrados nas áreas estudadas e seu percentual em relação aos solos do Estado do Ceará estão na tabela 6.

Tabela 6 – Resultados das análises físicas e químicas das amostras de solo em estudo.

Ponto	Prof. cm	pH H ₂ O 1,2,5	Ca	Mg	Na	K	H	Al	CTC	P	C. Org. mg.kg ⁻¹	Argila	Areia	Silte	Classificação Textural
Serra de Ibiapaba															
cmolc.kg ⁻¹															
1	0-20	4,78	3,20	2,13	0,10	0,09	1,63	0,47	7,62	7,48	46,86	17,96	69,75	12,29	Franco-arenosa
	100-120	4,83	0,97	0,90	0,11	0,09	5,30	0,62	7,98	0,48	14,62	16,38	67,5	16,12	Franco-arenosa
2	0-20	7,73	5,93	2,53	0,13	0,06	0,00	0,00	8,66	57,13	13,65	10,02	79,65	10,33	Areia franca
	100-120	7,15	9,80	3,27	0,16	0,07	0,00	0,00	13,29	67,01	29,97	11,16	77,65	11,19	Franco-arenosa
3	0-20	6,54	11,00	10,07	0,18	0,19	4,10	0,00	25,53	22,39	50,98	17,5	58,4	24,1	Franco-arenosa
	100-120	7,00	1,60	6,47	0,17	0,18	1,95	0,00	10,36	3,58	5,75	13,28	71,7	15,02	Franco-arenosa
Microrregião do Cariri															
4	0-20	4,63	0,87	0,87	0,11	0,23	5,38	0,25	7,71	8,89	17,20	17,02	79,2	3,78	Franco-arenosa
	90-110	4,31	0,43	0,37	0,13	0,25	6,03	0,90	8,10	6,80	15,46	26,16	66,7	7,14	Franco-argilo-arenosa
5	0-20	4,30	0,37	0,30	0,17	0,57	4,15	0,72	6,27	3,04	14,42	18,84	77,4	3,76	Franco-arenosa
	90-110	4,36	0,40	0,43	0,17	0,55	5,50	0,75	7,81	1,78	7,48	27,62	66,55	5,83	Franco-argilo-arenosa
Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape															
6	0-20	5,57	2,00	2,33	0,16	0,21	1,30	0,38	6,38	1,99	9,79	18,08	61,8	20,12	Franco-arenosa
	80-100	5,67	4,73	2,87	0,19	0,22	3,75	0,35	12,11	1,84	7,83	29,34	51,75	18,91	Franco-argilo-siltosa
7	0-20	6,63	2,73	3,07	0,13	0,10	1,45	0,00	7,48	1,09	13,48	34,3	53,1	12,6	Franco-argilo-arenosa
	90-110	6,78	2,17	2,97	0,16	0,11	1,75	0,00	7,15	1,40	6,95	40,8	40,1	19,1	Argilosa
8	0-20	5,63	2,13	2,07	0,15	0,07	4,08	0,05	8,54	2,58	14,12	18,02	73,1	8,88	Franco-arenosa
	90-110.	5,86	1,13	2,67	0,15	0,07	0,75	0,10	4,87	2,69	12,17	44,62	40	15,38	Argilosa
9	0-20	8,28	1,07	1,47	0,12	0,05	0,00	0,00	2,71	9,95	2,98	1,94	97,85	0,21	Areia
	100-120	8,71	0,93	1,33	0,12	0,05	0,00	0,00	2,44	14,03	1,87	1,08	78,05	20,87	Franco-siltosa
10	0-20	7,00	0,57	0,43	0,12	0,04	0,00	0,00	1,17	0,76	4,76	3,24	96,05	0,71	Areia
	100-120	6,98	0,40	0,47	0,13	0,05	0,00	0,00	1,05	0,81	3,60	1,52	97,6	0,88	Areia

Continuação

Ponto	Prof. cm	pH H ₂ O 1:2,5	Ca	Mg	Na	K	H	Al	CTC	P mg.kg ⁻¹	C. Org. mg.kg ⁻¹	Argila	Areia %	Silte	Classificação Textural
Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape															
11	0-20	6,29	1,40	0,67	0,14	0,11	0,80	0,00	3,12	0,85	8,92	8,88	82,85	8,27	Areia franca
	90-110	5,58	1,27	1,00	0,19	0,11	0,00	0,08	2,65	1,14	6,47	28,36	59,85	11,79	Franco-argilo-arenosa
12	0-20	5,94	3,27	1,67	0,19	0,09	0,10	0,00	5,31	0,86	9,97	12,62	72,3	15,08	Franco-arenosa
	80-100	6,33	5,27	15,20	1,81	1,03	0,40	0,00	23,71	2,05	5,63	33,8	41,55	24,65	Franco-argilosa
13	0-20	6,54	3,87	4,13	0,16	0,20	0,15	0,00	8,51	0,37	9,20	10,98	74,75	14,27	Franco-arenosa
	80-100	7,35	25,33	23,87	0,36	0,30	0,00	0,00	49,86	63,53	3,56	12,36	60,1	27,54	Franco-arenosa
Microrregião do Baixo Jaguaribe															
14	0-20	6,06	7,20	3,33	0,17	0,11	0,70	0,00	11,51	4,92	38,94	15,52	65,05	19,43	Franco-arenosa
	90-110	5,62	1,53	5,00	0,33	0,20	0,00	0,43	7,49	2,41	4,94	0,74	83,4	15,86	Areia franca
15	0-20	9,07	8,00	2,47	0,13	0,13	0,00	0,00	10,73	42,88	2,37	2,38	77,1	20,52	Areia franca
	100-120	9,50	14,80	10,00	0,13	0,17	0,00	0,00	25,09	1,36	2,44	2,46	88,7	8,84	Areia
16	0-20	8,92	6,87	1,20	0,17	0,10	0,00	0,00	8,33	2,80	3,51	14,48	33,7	51,82	Franco-siltosa
	70-90	8,97	11,07	8,60	0,11	0,08	0,00	0,00	19,86	9,40	4,47	5,76	79,05	15,19	Franco-arenosa

4.3 Teores pseudo-totais dos elementos

Os teores dos elementos das amostras de solo das 16 localidades em estudo, que foram obtidos pela digestão pseudo-total (método 3050B), estão distribuídos na tabela 7.

Tabela 7 - Teores pseudo-totais dos elementos nas amostras de solo superficiais e subsuperficiais em estudo, valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).

solo	prof. cm	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
mg.kg ⁻¹														
Serra de Ibiapaba														
1	0-20	<Ld	0,12	2,03	18,72	5,04	7463	<Ld	55,20	0,54	5,04	2,75	0,44	16,2
1	100-120	<Ld	0,17	1,15	24,73	2,66	8856	<Ld	25,60	0,44	27,91	2,39	0,51	37,96
2	0-20	<Ld	0,13	3,90	3,10	10,08	3301	<Ld	865,80	1,17	7,03	6,97	2,96	49,5
2	100-120	<Ld	0,09	5,90	3,49	15,48	3460	<Ld	1044,70	0,59	8,73	7,71	3,45	66,52
3	0-20	<Ld	0,28	3,54	45,99	9,10	14112	<Ld	339,20	0,07	16,29	4,02	2,07	37,5
3	100-120	<Ld	0,20	6,29	50,72	19,40	15418	<Ld	1214,10	1,27	15,59	4,76	5,25	32,59
Microrregião do Cariri														
4	0-20	<Ld	0,03	0,17	4,65	2,09	3601	<Ld	13,90	0,60	1,26	13,96	0,04	12,4
4	90-110	<Ld	0,11	0,20	7,22	1,41	6485	<Ld	14,20	0,41	1,99	20,99	0,03	5,77
5	0-20	<Ld	0,14	0,26	14,25	0,12	9592	<Ld	16,50	0,49	2,17	14,32	0,29	5,5
5	90-110	<Ld	0,17	0,29	15,79	0,71	10975	<Ld	5,40	0,54	3,01	21,24	0,29	9,86
Região Metropolitana de Fortaleza e Município de Acarape														
6	0-20	<Ld	0,32	4,28	32,13	23,33	22671	<Ld	640,50	0,12	30,19	7,67	2,78	88,6
6	80-100	<Ld	0,45	6,13	28,14	44,51	33844	<Ld	517,20	0,15	43,73	6,89	2,04	79,43
7	0-20	<Ld	0,26	1,52	15,59	16,20	15524	<Ld	113,00	0,15	17,12	8,29	0,57	39,8
7	90-110	<Ld	0,26	1,84	18,44	16,40	19188	<Ld	108,90	0,04	21,55	7,11	0,59	44,01
8	0-20	<Ld	0,06	1,02	11,41	6,86	4317	<Ld	108,70	1,29	6,64	7,43	0,59	116,8
8	90-110	<Ld	0,15	0,89	30,74	6,49	13937	<Ld	22,80	0,09	15,83	7,25	0,64	126,34
9	0-20	0,35	0,02	0,48	2,98	0,94	1309	<Ld	25,30	0,27	7,48	1,69	0,14	40,1
9	100-120	0,53	0,02	1,99	4,02	0,85	1359	<Ld	38,30	0,31	1,74	2,29	0,16	53,39
10	0-20	0,47	0,01	0,14	1,19	1,34	596	0,02	7,70	0,41	0,65	1,31	0,04	9,0
10	100-120	0,57	0,01	0,13	1,12	0,98	702	0,06	6,20	0,39	0,41	1,18	0,01	2,12
11	0-20	<Ld	0,04	2,93	9,05	5,63	2502	<Ld	110,10	0,42	18,66	7,32	0,61	12,1
11	80-100	<Ld	0,12	6,52	20,11	7,66	6474	<Ld	42,80	0,17	9,46	8,58	0,56	22,31
12	0-20	<Ld	0,34	3,98	19,96	3,85	16264	<Ld	385,60	0,03	14,68	6,92	1,74	26,6
12	90-110	<Ld	0,57	6,81	39,31	9,83	34099	<Ld	551,50	0,08	47,30	4,93	2,79	72,12
13	0-20	<Ld	0,14	4,91	9,72	17,26	8573	<Ld	512,60	0,15	14,99	6,16	2,14	12,2
13	90-110	<Ld	0,51	6,15	29,94	84,30	27172	<Ld	878,70	0,26	37,24	5,68	3,77	63,02

Fonte: O autor.

Continuação

solo	prof. cm	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
Microrregião do Baixo Jaguaribe														
14	0-20	<Ld	0,25	3,66	21,11	11,53	14110	<Ld	213,3	0,43	15,10	13,40	1,34	69,7
14	90-110	<Ld	0,39	5,07	6,59	27,01	24428	<Ld	139,5	0,53	14,73	18,46	0,73	94,05
15	0-20	<Ld	0,20	2,74	25,05	10,90	13854	<Ld	349,9	<Ld	17,81	1,95	1,78	28,8
15	100-120	<Ld	0,18	9,60	23,56	10,23	12066	<Ld	338,5	<Ld	7,62	1,73	1,73	16,62
16	0-20	<Ld	0,09	1,06	7,12	14,72	6261	<Ld	124,6	0,20	5,99	2,30	0,55	6,3
16	70-90	<Ld	0,14	14,70	18,19	6,82	9580	<Ld	172,6	0,06	10,76	1,53	2,58	20,22
Média	sup.	0,05	0,15	2,29	15,13	8,69	9003	0,00	242,6	0,40	11,32	6,65	1,13	35,7
Mediana		0,00	0,13	2,39	12,83	7,98	8018	0,00	118,8	0,34	11,08	6,95	0,60	27,7
Desvio		0,14	0,11	1,65	11,98	6,71	6450	0,01	254,2	0,38	8,05	4,32	0,98	32,0
Média	sub.	0,07	0,22	4,61	20,13	15,92	14253	0,00	320,1	0,33	16,73	7,67	1,57	46,65
Mediana		0,00	0,17	5,49	19,28	8,75	11521	0,00	124,2	0,29	12,75	6,29	0,69	40,99
Desvio		0,19	0,17	4,03	13,86	21,61	10732	0,02	404,2	0,32	14,99	6,69	1,59	35,13
VP*		15,0	1,3	25	75	60	*	0,5	*	30	30	72	5	300
VI (agrícola)*		35,0	13	35	150	200	*	12	*	50	70	180	*	450

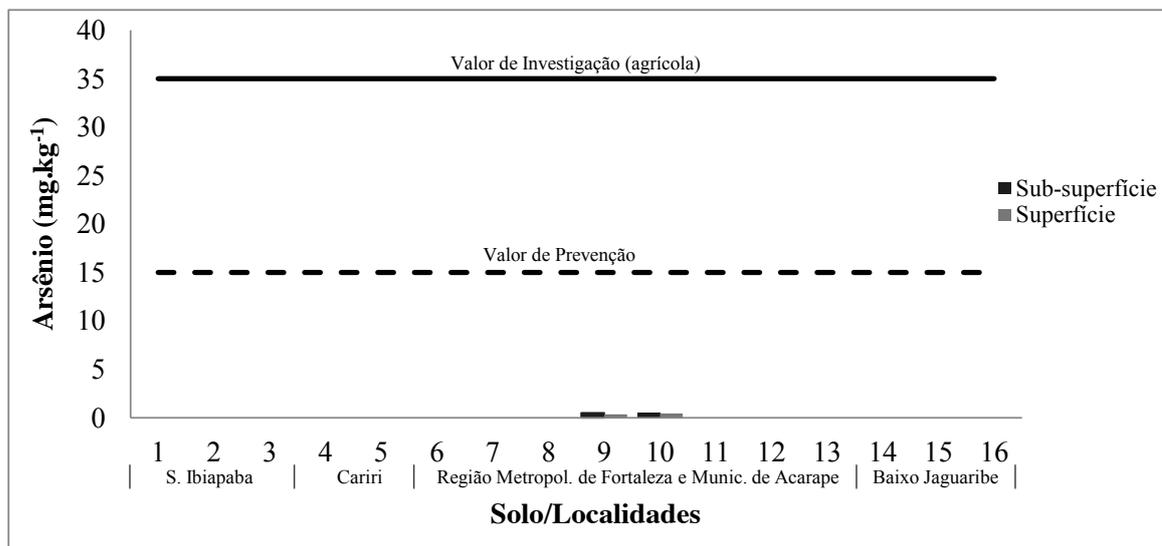
* e **, Valores definidos e não definidos pelo CONAMA (2009). Fonte: O autor.

4.3.1 Arsênio

Das 16 localidades avaliadas apenas 2 apresentaram valores de arsênio acima do limite de detecção, como mostra no gráfico 1. Os valores obtidos variaram entre 0,35 mg.kg⁻¹ e 0,47 mg.kg⁻¹ em superfície e de 0,53 mg.kg⁻¹ a 0,57 mg.kg⁻¹ em subsuperfície. Valores semelhantes foram reportados nos solos do Estado de Pernambuco, com variação de 0,36 mg.kg⁻¹ a 0,52 mg.kg⁻¹ (BIONDI, 2010) e superiores nos solos do Estado do Espírito Santo, com teores naturais reportados por Paye (2008) variando 6,41 mg.kg⁻¹ a 28,31 mg.kg⁻¹.

Os valores de arsênio obtidos das amostras em estudo estão abaixo do valor de prevenção proposto pelo CONAMA (2009) que é de 15 mg.kg⁻¹ e bem abaixo do valor de investigação, 35 mg.kg⁻¹. Os valores de arsênio estão abaixo do VRQ determinado para os solos do Estado de São Paulo, que é de 3,5 mg.kg⁻¹ (CETESB, 2005), abaixo do VRQ para os solos do Pará, cujo valor é 2,7 mg.kg⁻¹. Os solos que apresentam teores elevados de arsênio no Brasil são aqueles localizados geralmente em áreas de mineração de Au, Fe, Mn, Pb, Zn e Ag (FIGUEIREDO et al., 2010).

Gráfico 1 – Teores de Arsênio extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



Fonte: O autor.

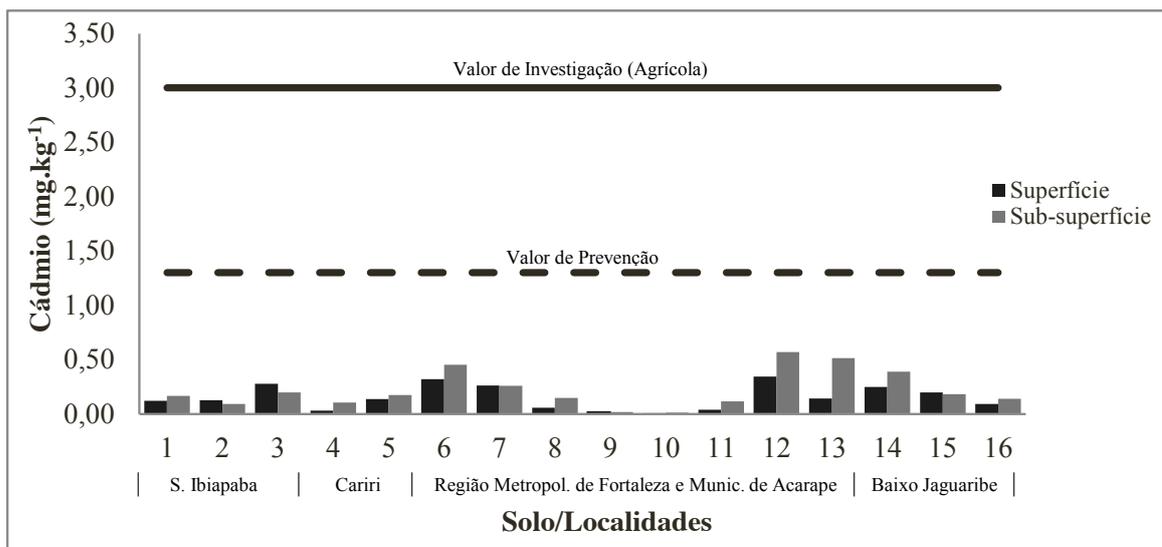
4.3.2 Cádmi

Os teores de cádmio nas amostras em estudo apresentaram uma grande variação entre localidades, como mostra o gráfico 2. A variação foi de 0,01 mg.kg⁻¹ a 0,34 mg.kg⁻¹ em superfície e 0,01 mg.kg⁻¹ a 0,57 mg.kg⁻¹ na subsuperfície. A variação entre as profundidades de cada localidade foi menor em relação entre localidades. Apenas a localidade do ponto 13 apresentou uma grande variação em relação ao teor de superfície e subsuperfície, cujo valores são 0,14 mg.kg⁻¹ e 0,54 mg.kg⁻¹. Os valores obtidos nos solos em estudo da camada superficial são próximos aos valores obtidos por Cunha (2013) em camadas superficiais de perímetros irrigados do Ceará e semelhantes aos valores de referência de qualidade do Pará (ALLEONI et al., 2013), mas são inferiores aos valores médios obtidos nos solos de Pernambuco (BIONDI, 2010).

O valor de cádmio em subsuperfície nas amostras foi maior em quase todas as localidades analisadas, indicando uma maior influência do material de origem em relação às atividades antrópicas. O valor de cádmio obtido nas amostras estão de acordo com a literatura, que era esperado valores entre 0,1 e 1,0 mg.kg⁻¹ (ALLOWAY, 1990). Em latossolos

brasileiros tem sido reportados valores médios de $0,66 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Cd (CAMPOS et al., 2003). Os teores obtidos estão abaixo do valor de prevenção estabelecido pelo CONAMA (2009), que é de $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ e abaixo do valor de investigação, que é de 3 mg.kg^{-1} .

Gráfico 2 – Teores de Cádmio extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



Fonte: O autor.

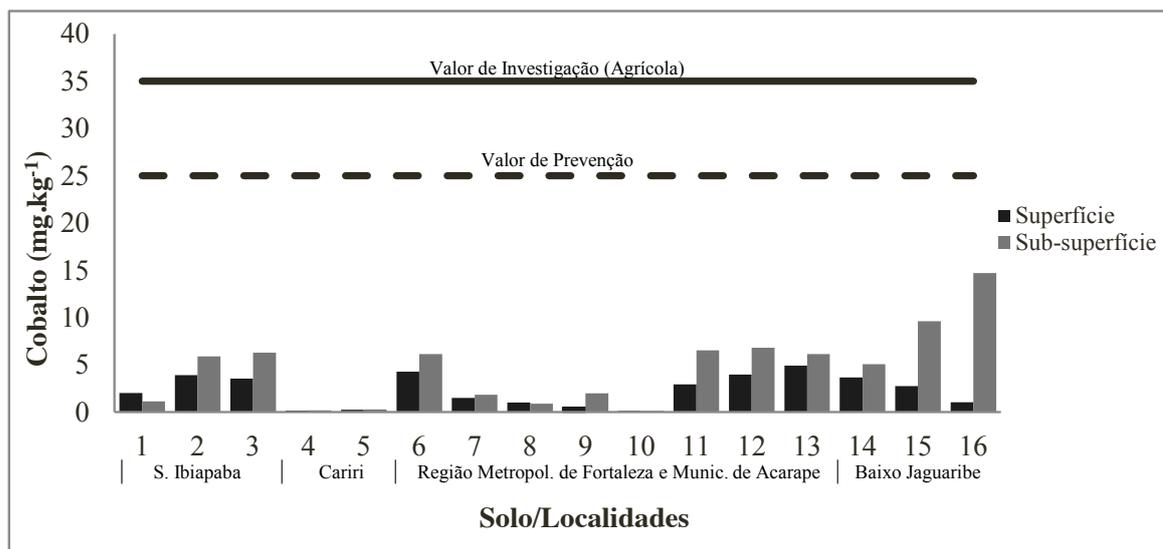
4.3.3 Cobalto

Os teores naturais de cobalto obtidos pela digestão apresentaram uma variação de 0,14 a $4,91 \text{ mg.kg}^{-1}$ em superfície e 0,13 a $14,70 \text{ mg.kg}^{-1}$ em subsuperfície. A maioria das localidades apresentaram um teor de cobalto superior nas camadas subsuperficiais, que pode indicar maior influência do material de origem do que a atividade do homem. Apenas na localidade 16 a variação entre superfície e subsuperfície foi bastante elevada ($1,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $14,70 \text{ mg.kg}^{-1}$) como mostra o gráfico 3. Os valores obtidos de Co nas amostras são inferiores aos solos de referência de Rondônia (SANTOS, 2011), aos solos de referência de Minas Gerais (CAIRES, 2009) e próximos aos valores obtidos por Biondi (2010) nos solos de referência de Pernambuco.

Os valores obtidos de cobalto das amostras em estudo não ultrapassaram o valor de prevenção estabelecido pela CONAMA em 2009, que é de 25 mg.kg^{-1} , ficando abaixo também dos valor de investigação, que é de 35 mg.kg^{-1} (CONAMA, 2009) e assim, não sendo

necessário qualquer tipo de intervenção.

Gráfico 3 – Teores de Cobalto extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



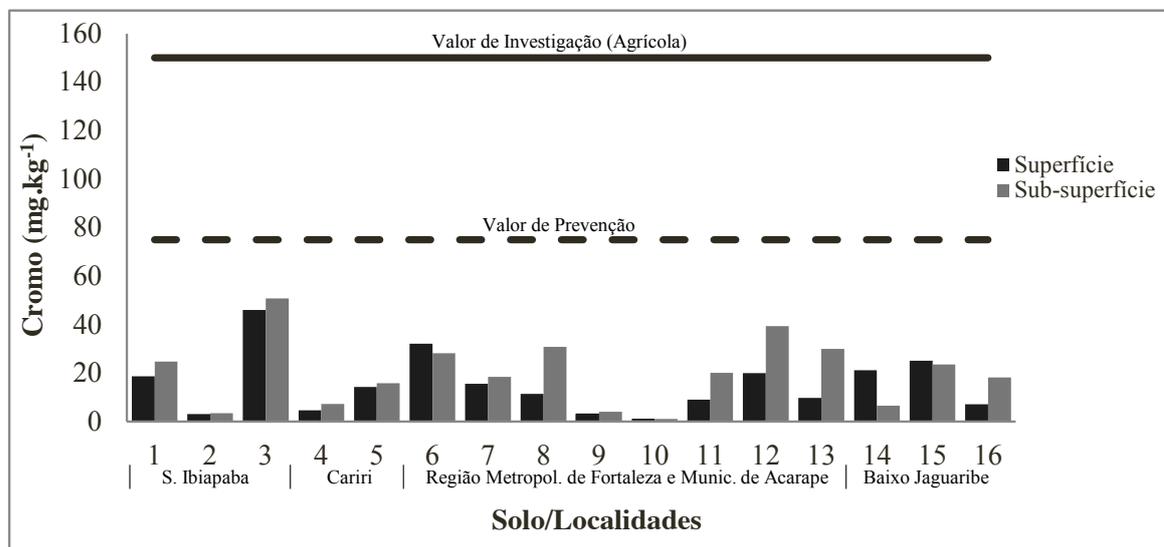
Fonte: O autor.

4.3.4 Cromo

Os valores de cromo para as amostras em estudo variaram entre 1,19 mg.kg⁻¹ e 45,99 mg.kg⁻¹ nas amostras de superfície e de 1,12 mg.kg⁻¹ a 50,72 mg.kg⁻¹ em subsuperfície. A variação entre profundidades de cada localidade foi pequena. Apenas 3 localidades apresentaram uma maior variação, em torno de 3 vezes maior em subsuperfície do que em superfície (gráfico 4). Os valores obtidos são próximos aos obtidos nos solos de referência do sertão de Pernambuco (BIONDI, 2010), similares aos valores obtidos por Cunha (2013) em solos de perímetros irrigados do Ceará e solos derivados de rochas sedimentares do Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014). Entretanto, as concentrações foram abaixo dos solos de referência do Estado do Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014), dos solos de referência de São Paulo (CETESB, 2005) e dos solos de Santa Catarina (HUGEN, 2010).

As concentrações de cromo estão abaixo dos valores de prevenção e investigação, determinados pelo CONAMA, que são de 75 mg.kg⁻¹ e 150 mg.kg⁻¹ respectivamente (CONAMA, 2009).

Gráfico 4 – Teores de Cromo extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



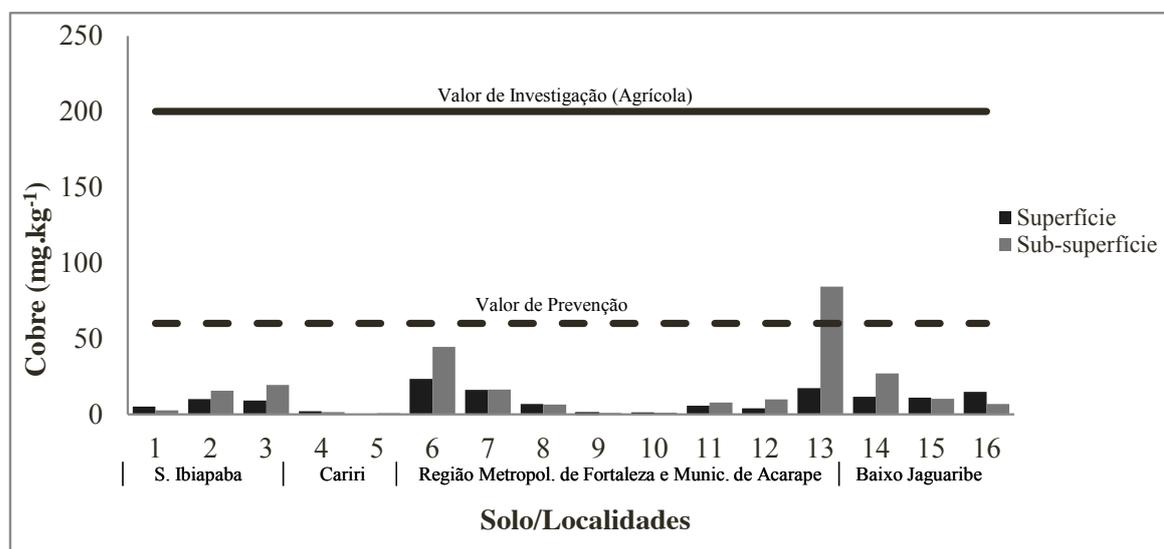
Fonte: O autor.

4.3.5 Cobre

Os valores de cobre obtidos nas amostras variaram entre 0,12 mg.kg⁻¹ a 23,33 mg.kg⁻¹ em superfície e 0,71 mg.kg⁻¹ a 84,51 mg.kg⁻¹ em subsuperfície. Houve uma pequena variação entre localidades e em algumas localidades ocorreram uma grande variação entre profundidades. As concentrações de cobre obtidas estão similares as obtidas por Cunha (2013) em perímetros irrigados do Ceará, aos solos do Estado de Pernambuco (BIONDI, 2010) e dos solos de referência do Estado do Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014). Porém, estão inferiores aos solos de referência do Estado de Santa Catarina (HUGEN, 2010) e aos solos de São Paulo (CETESB, 2005). Campos et al (2003) verificaram uma grande variação dos valores de Cu nos Latossolos brasileiros, com teores de 3 a 238 mg.kg⁻¹.

Das localidades avaliadas apenas a 13 apresentou valor de cobre superior ao valor de prevenção definido pelo CONAMA, que é de 60 mg.kg⁻¹ (gráfico 5), indicando a necessidade de monitoramento. Nenhuma das localidades ultrapassou o valor de investigação, que é de 200 mg.kg⁻¹ (CONAMA, 2009).

Gráfico 5 – Teores de Cobre extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



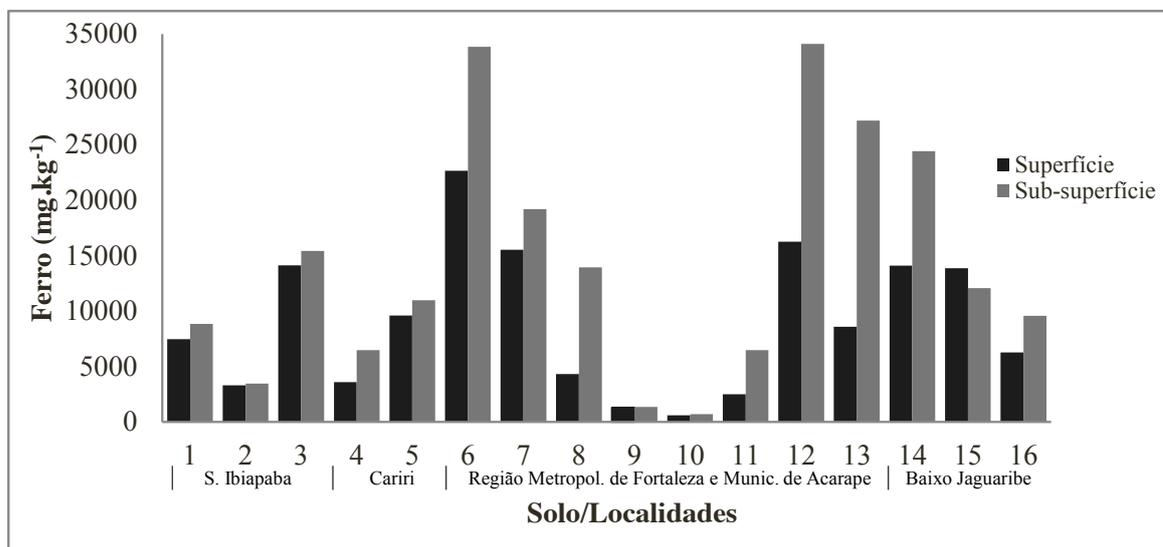
Fonte: O autor.

4.3.6 Ferro

Os teores de ferro obtidos nas amostras apresentaram grande variação entre as localidades. Em superfície a variação foi de 596 mg.kg⁻¹ a 22671 mg.kg⁻¹. Em subsuperfície a variação ficou entre 702 mg.kg⁻¹ e 33844 mg.kg⁻¹ (gráfico 6). Algumas localidades apresentaram maior variação do teor de Fe entre profundidades do que as demais, com teores variando de 8573 mg.kg⁻¹ a 27172 mg.kg⁻¹. As concentrações de ferro foram similares aos solos de referência do sertão de Pernambuco (BIONDI, 2010). Os teores de Fe variaram entre 5.600 mg.kg⁻¹ e 138.500 mg.kg⁻¹ em um estudo realizado por Saldanha et al., (1997) utilizando 15 perfis de solo de diversas regiões do Brasil. Em Minas Gerais Caires (2009) verificou que solos derivados de rochas basálticas apresentaram teores de ferro variando entre 250.000 mg.kg⁻¹ a 300.000 mg.kg⁻¹.

Não existem valores de prevenção e valores de investigação definidos pelo CONAMA para teores de ferro em solos. A importância da investigação dos teores do elemento é devido ao fato dele ser um micronutriente essencial às plantas e seus teores podem ser relacionados a presença de outros metais que podem ser tóxicos.

Gráfico 6 – Teores de Ferro extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



Fonte: O autor.

4.3.7 Mercúrio

Nenhuma das 16 localidades estudadas apresentou teores de mercúrio acima do limite de detecção, que podem ser justificados pelos baixos teores do elemento no material de origem do solo, visto que a digestão da amostra de referência certificada apresentou valores dentro dos limites certificados, validando assim o método utilizado. Alguns autores sugerem a utilização de um sistema de digestão fechado para minimizar as perdas de Hg por volatilização (MAGALHÃES et al., 2009). Os estudos que determinam os teores naturais de mercúrio são escassos no Brasil, devido as dificuldades analíticas e ao elevado custo dos equipamentos utilizados para a quantificação do elemento, restringindo os estudos a áreas que existem suspeitas de contaminação, como em áreas de garimpo (GRAZIA & PESTANA, 2006; HACON et al., 2008).

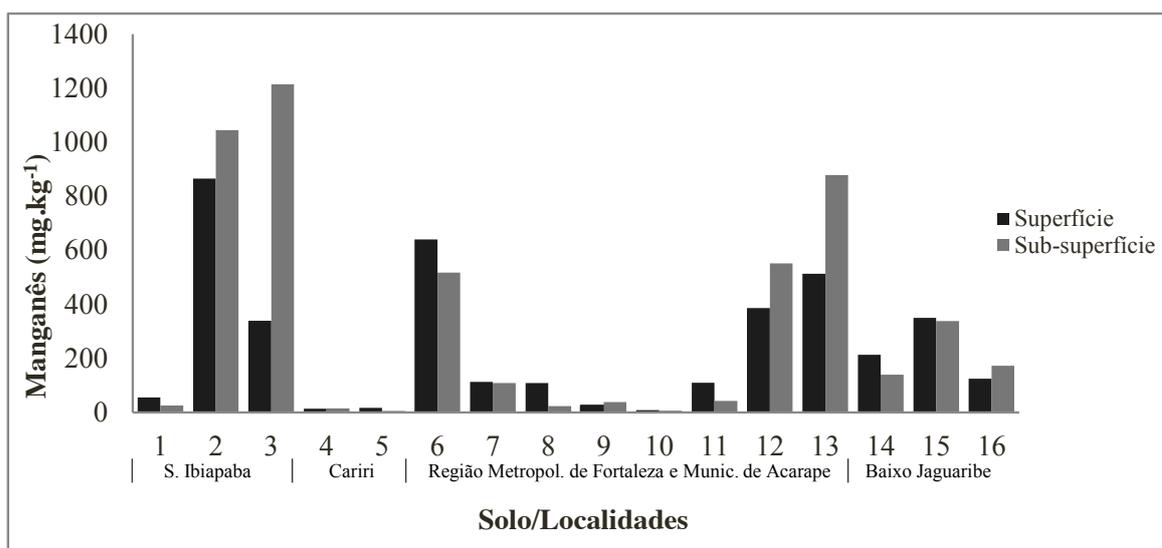
Nos solos de referência de Pernambuco os teores variaram entre 0,02 mg.kg⁻¹ a 0,33 mg.kg⁻¹ (BIONDI, 2010), ficando abaixo do valor de prevenção e investigação definidos pelo CONAMA, que são de 0,5 mg.kg⁻¹ e 12 mg.kg⁻¹ respectivamente (CONAMA, 2009). Os valores de referência para os solos do Rio Grande do Sul variam entre 0,015 mg.kg⁻¹ e 0,105 mg.kg⁻¹ (FEPAM, 2014), e de 0,05 mg.kg⁻¹ para os solos de São Paulo (CETESB, 2005).

4.3.8 Manganês

Os teores de manganês obtidos nas amostras de solo apresentaram grande variação entre as localidades. Em superfície a variação foi de 7,74 mg.kg⁻¹ a 865,83 mg.kg⁻¹. Em subsuperfície a variação ficou entre 5,37 mg.kg⁻¹ e 1214,05 mg.kg⁻¹ (gráfico 7). Uma das localidades apresentou maior variação do teor de Mn entre profundidades do que as demais, com teores variando de 339,22 kg.mg⁻¹ a 1214,05 mg.kg⁻¹. As concentrações de manganês das amostras estudadas foram superiores aos valores médios dos solos de referência do sertão de Pernambuco (BIONDI, 2010) e estão similares aos valores de referência do Estado de Espírito Santo (PAYE, 2008). Segundo Faquin (1997), a concentração de manganês nos solos brasileiros variam entre 10 mg.kg⁻¹ a 4.000 mg.kg⁻¹ em teores totais e de 0,1 mg.kg⁻¹ a 100 mg.kg⁻¹ em teores solúveis. No mundo, a concentração de Mn varia de 20 mg.kg⁻¹ a 10.000 mg.kg⁻¹ (ALLOWAY, 1990).

O CONAMA não definiu valores de prevenção e valores de investigação para os teores de manganês nos solos brasileiros (CONAMA, 2009). É necessária a verificação dos teores do elemento, visto que o Mn é um micronutriente essencial às plantas e sua carência ou excesso pode interferir no crescimento e desenvolvimento das culturas.

Gráfico 7 – Teores de Manganês extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



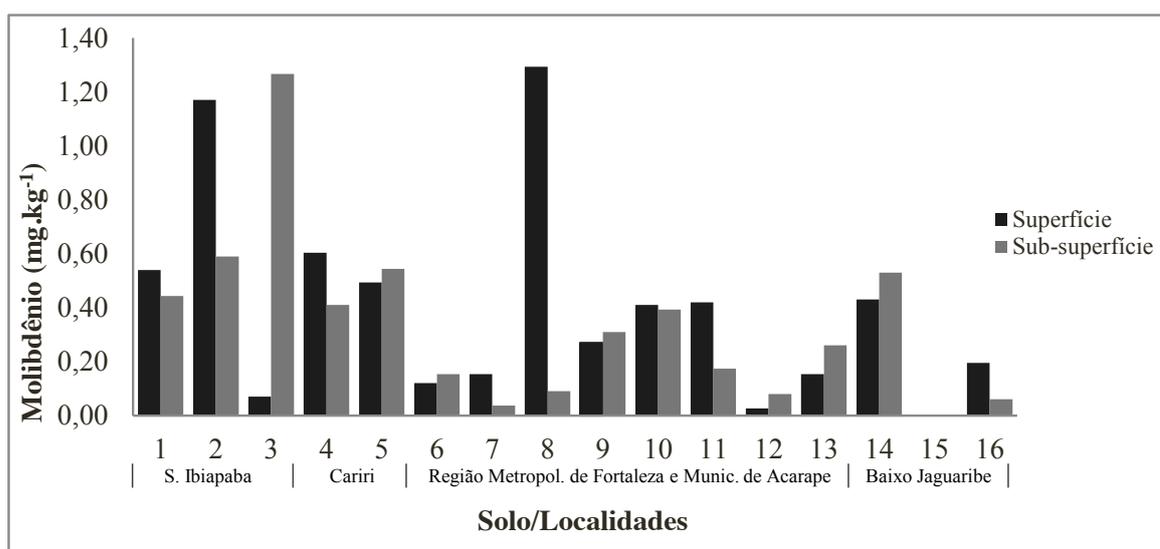
Fonte: O autor.

4.3.9 Molibdênio

As concentrações de molibdênio obtidas variaram entre $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $1,29 \text{ mg.kg}^{-1}$ em solos das camadas superficial e $0,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $1,27 \text{ mg.kg}^{-1}$ nas camadas subsuperficiais (gráfico 8). A localidade 15 apresentou valores de Mo abaixo do limite de detecção e na localidade 8 o teor em superfície foi 14 vezes maior que em subsuperfície. Os valores obtidos são similares aos de Cunha (2013) ao analisar os teores de molibdênio em perímetros irrigados do Ceará e inferiores aos valores de referência de São Paulo (CETESB, 2005).

O Molibdênio não possui valores de prevenção e de investigação definidos pelo CONAMA. Para os solos de São Paulo a CETESB (2005) definiu valores de prevenção e investigação (5 mg.kg^{-1} e 11 mg.kg^{-1} respectivamente). Ele é um micronutriente essencial às plantas e por apresentar baixas concentrações nos solos ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ a 1 mg.kg^{-1}) se faz necessário o seu levantamento para prevenir possíveis deficiências nas culturas e prejuízos por baixas produtividades (IMOIA, 2007). A deficiência de molibdênio no solo pode ocasionar deficiência de nitrogênio em plantações de soja. Isso ocorre devido ao papel do Mo na ativação da nitrato redutase. Na ausência do Mo ocorre a diminuição do acúmulo de nitrato na planta, ocasionando clorose das folhas mais velhas (SFREDO & OLIVEIRA, 2010).

Gráfico 8 – Teores de Molibdênio extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



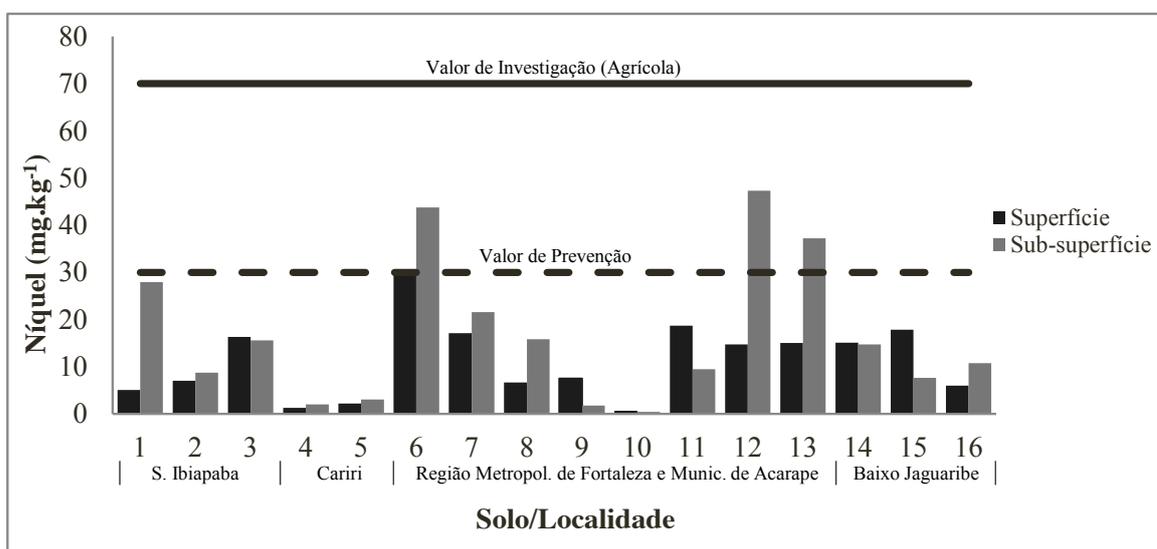
Fonte: O autor.

4.3.10 Níquel

Os valores de níquel para as amostras em estudo variaram entre 0,65 mg.kg⁻¹ e 30,19 mg.kg⁻¹ nas amostras de superfície e de 0,41 mg.kg⁻¹ a 43,73 mg.kg⁻¹ em subsuperfície (gráfico 9). Os valores obtidos são superiores aos solos do Estado de Pernambuco (BIONDI, 2010), superiores aos valores de referência de Rondônia (SANTOS, 2011) e aos solos de referência do Espírito Santo (PAYE, 2008). Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2000) os teores totais de Ni nos solos variam entre 4 mg.kg⁻¹ a 2000mg.kg⁻¹, com valor médio de 29 mg.kg⁻¹. Entretanto, no município de Niquelândia – GO, foram encontrados valores extremamente elevados de níquel, variando de 618 mg.kg⁻¹ a 14.390 mg.kg⁻¹ (REEVES et al., 2007).

Das localidades avaliadas 3 apresentaram os teores de níquel acima do valor de prevenção definido pelo CONAMA, que é de 30 mg.kg⁻¹, indicando a necessidade de monitoramento. Nenhuma das localidades ultrapassou o valor de investigação, que é de 70 mg.kg⁻¹ (CONAMA, 2009).

Gráfico 9 – Teores de Níquel extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



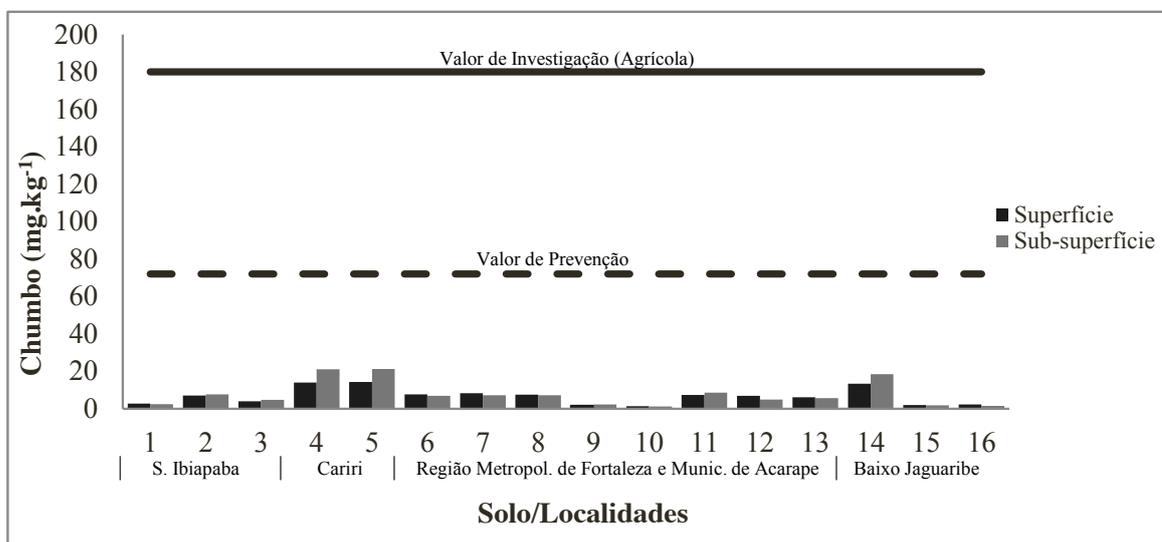
Fonte: O autor.

4.3.11 Chumbo

Os teores de chumbo obtidos das amostras apresentaram variação de $1,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $14,32 \text{ mg.kg}^{-1}$ em superfície e $1,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $21,24 \text{ mg.kg}^{-1}$ em subsuperfície. Os valores de Pb obtidos variaram entre as localidades estudadas, mas apresentaram baixa variação entre profundidades (gráfico 10). Eles ficaram inferiores aos valores de referência de Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014), na mesma faixa dos solos de referência do Pará (ALLEONI et al., 2013) e superiores aos solos do Estado do Espírito Santo (PAYE, 2008). Ao avaliar os teores de chumbo em diversas classes de solos brasileiros, Péres et al., (1995) constataram uma variação de $0,52 \text{ mg.kg}^{-1}$ a 156 mg.kg^{-1} . Em áreas de mineração e ouro Cotta (2003) verificou que os teores médios de Pb no solo são de 33 mg.kg^{-1} a 304 mg.kg^{-1} .

As concentrações de chumbo dos solos analisados estão abaixo dos valores de prevenção e investigação determinados pelo CONAMA, que são de 75 mg.kg^{-1} e 180 mg.kg^{-1} respectivamente (CONAMA, 2009).

Gráfico 10 – Teores de Chumbo extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



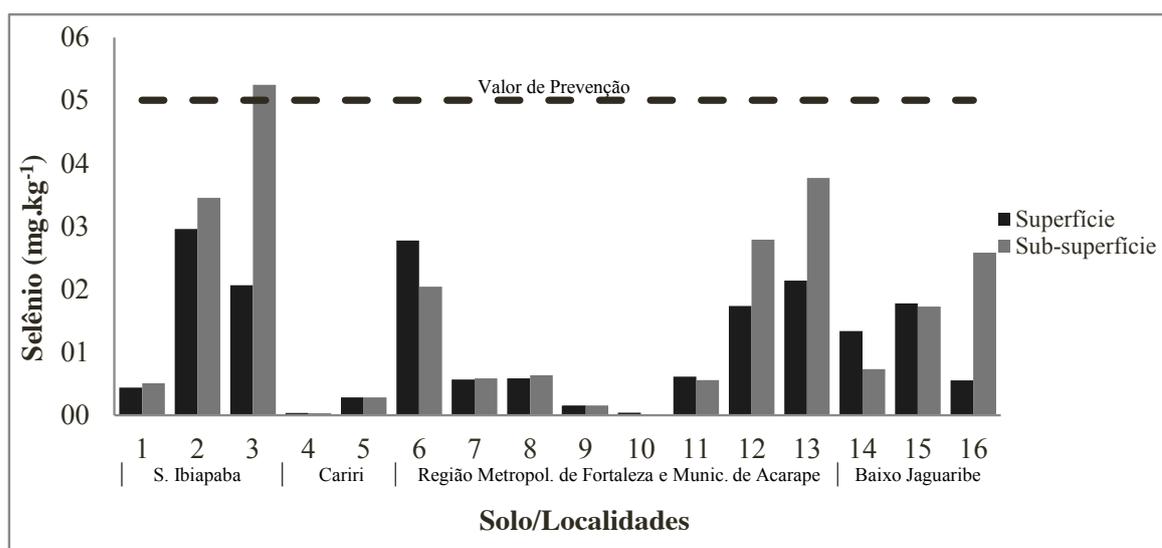
Fonte: O autor

4.3.12 Selênio

As concentrações de selênio obtidas das amostras apresentaram variação de 0,04 mg.kg⁻¹ a 2,96 mg.kg⁻¹ em superfície e 0,01 mg.kg⁻¹ a 5,25 mg.kg⁻¹ em subsuperfície (gráfico 11). Os teores obtidos neste estudo foram similares aos obtidos por Cunha (2013) em solos de perímetros irrigados do Ceará, superiores aos obtidos por Silva et al., (2012) nos solos do Estado de Minas Gerais e superiores aos obtidos por Faria (2009) em amostras de solo do Estado de São Paulo. De acordo com Malavolta (1980) o Selênio é encontrado em baixas quantidades nas rochas ígneas e calcárias e nas rochas sedimentares os teores são variáveis. De acordo com Cominetti & Cozzolino (2009) a concentração de selênio nos solos variam de 0,01 mg.dm⁻³ a 2,0 mg.dm⁻³. Eles também afirmam que as áreas litorâneas geralmente apresentam solos com maior teor de selênio e que solos derivados de rochas basálticas e de granito apresentam valores menores do elemento.

Foi observado que uma das localidades apresentou concentrações de selênio superiores ao valor de prevenção estabelecido pelo CONAMA, que é de 5 mg.kg⁻¹ (CONAMA, 2009), indicando a necessidade de monitoramento. Zhao et al., (2005) afirma que solos com concentrações de Se acima de 5 mg.dm⁻³ podem por em risco a saúde de animais que consomem a vegetação local e as áreas próximas que podem ser afetadas pelo transporte do elemento por meio da água ou do vento.

Gráfico 11 – Teores de Selênio extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



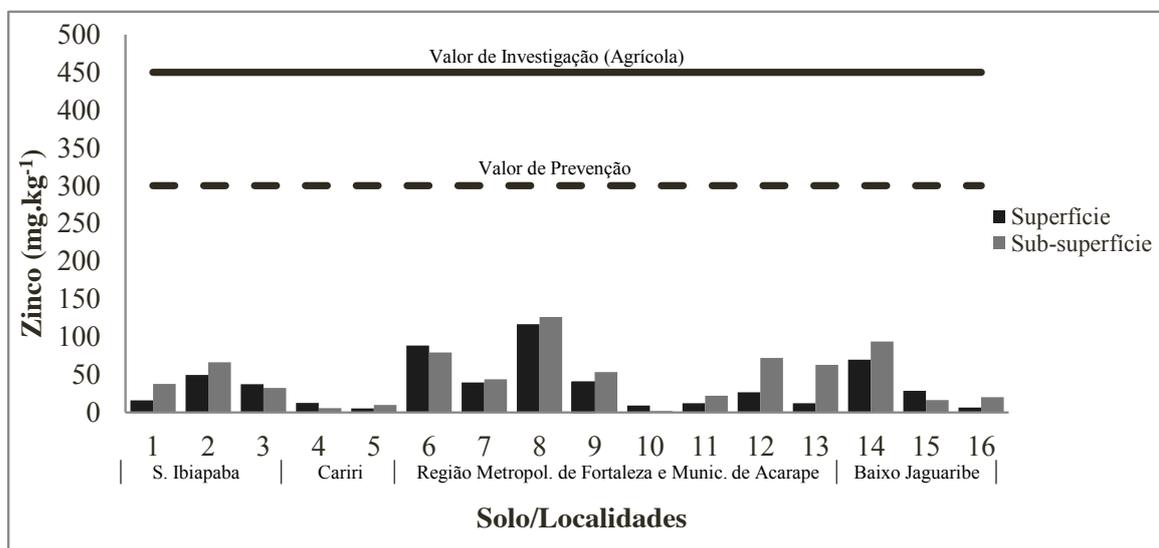
Fonte: O autor.

4.3.13 Zinco

Os teores de zinco das amostras apresentaram variação de 5,46 mg.kg⁻¹ a 116,75 mg.kg⁻¹ em superfície e 2,12 mg.kg⁻¹ a 126,34 mg.kg⁻¹ em subsuperfície (gráfico 12). Houve considerável variação das concentrações de zinco entre as localidades e baixa variação entre as profundidades de cada localidade. Os valores obtidos neste estudo ficaram próximos aos obtidos por Biondi (2010) nos solos do Estado de Pernambuco, aos solos de Espírito Santo (PAYE 2008), superiores aos solos do Estado de Rondônia (SANTOS, 2011) e inferiores aos valores obtidos por Huguen (2010) nos solos do Estado de Santa Catarina. Os teores médios de zinco nos solos do mundo variam entre 60 e 89 mg.kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2000). Eles também afirmam que o valor médio de zinco nos solos brasileiros é de 4 mg.kg⁻¹ para solos arenosos e 19 mg.kg⁻¹ para solos calcários.

Os valores de prevenção e investigação dos teores de zinco no solo definidos pelo CONAMA é de 300 mg.kg⁻¹ e 450 mg.kg⁻¹ respectivamente (CONAMA, 2009). Não foram obtidos valores de Zn superiores aos limites definidos pelo CONAMA nas regiões avaliadas.

Gráfico 12 – Teores de Zinco extraídos pelo método USEPA 3050B em amostras superficiais (0-20 cm) e sub-superficiais (variável, de acordo com o contato lítico) de solos do Estado do Ceará.



Fonte: O autor.

4.4 Correlações entre os teores dos elementos e atributos dos solos

A correlação linear de Pearson das concentrações dos elementos e dos atributos dos solos estudados, aos níveis de significância de 5 e <1% estão apresentados na tabela 8. Foram observadas correlações significativas de Fe com Cd ($r = 0,95$; $r = 0,97$), Cr ($r = 0,79$; $r = 0,58$), Cu ($r = 0,62$; $r = 0,63$) e Ni ($r = 0,75$; $r = 0,87$) em superfície e subsuperfície respectivamente, sugerindo uma elevada afinidade geoquímica entre os elementos, como pode ser observado no estudo de Costa (2013) e Mattos (2014). O Cr apresentou alta correlação com o Fe em ambas profundidades. Biondi (2010) afirma em seu estudo que o Fe pode indicar indiretamente teores de outros metais pesados.

O Mn apresentou correlações significativas com Cd ($r = 0,50$), Co ($r = 0,81$) e Ni ($r = 0,52$) somente nas amostras das camadas superficiais e com Cu ($r = 0,59$; $r = 0,55$) e Se ($r = 0,97$; $r = 0,95$) nas amostras superficiais e subsuperficiais. De acordo com Soares (2004), os óxidos e hidróxidos de Mn são eficientes sorventes de metais pesados em função de suas pequenas dimensões e alta superfície específica. O Ni apresentou altas correlações com Cd ($r = 0,70$; $r = 0,88$), Cr ($r = 0,63$; $r = 0,62$), Cu ($r = 0,72$; $r = 0,87$) e Fe ($r = 0,75$; $r = 0,87$) nas amostras das camadas superficiais e subsuperficiais respectivamente.

O As não se correlacionou com os demais elementos estudados, correlacionando-se apenas com a argila no horizonte superficial ($r = -0,54$). O Mo apresentou correlação significativa com Fe ($r = -0,55$) e Ni ($r = -0,50$) apenas no horizonte superficial. O Cu estabeleceu correlações com o Fe ($r = 0,62$; $r = 0,63$), Mn ($r = 0,59$; $r = 0,55$), Ni ($r = 0,72$; $r = 0,59$) e Se ($r = 0,63$; $r = 0,52$) nas amostras superficiais e subsuperficiais respectivamente. O Zn não apresentou correlação significativa com os demais elementos e atributos do solo estudados na camada superficial. Em subsuperfície apresentou correlação apenas com Fe ($r = 0,52$). O comportamento do Zn neste estudo foi diferente do que foi observado nos estudos feitos por Biondi (2010) e Santos (2011).

O carbono orgânico se correlacionou apenas com Cr em superfície ($r = 0,57$), não sendo observadas correlações significativas com os outros elementos e atributos do solo. Em geral, não tem sido observada na literatura, correlações significativas entre os teores de carbono orgânico e metais pesados no solos (HUGEN, 2010 ;BIONDI et al., 2011). O atributo pH se correlacionou apenas com Co em subsuperfície ($r = 0,64$) e com Pb em ambas profundidades ($r > -0,63$). Fadigas (2002) não observou correlação significativa entre o pH do solo e os teores totais de metais pesados.

Tabela 8 - Coeficientes de correlação linear simples entre teores de metais e propriedades dos solos nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos em estudo.

Horizontes Superficiais													
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
Cd	-0,48 ^{ns}												
Co	-0,47 ^{ns}	0,65 ^{**}											
Cr	-0,42 ^{ns}	0,78 ^{**}	0,49 ^{ns}										
Cu	-0,43 ^{ns}	0,53 [*]	0,61 [*]	0,38 ^{ns}									
Fe	-0,48 ^{ns}	0,95 ^{**}	0,55 [*]	0,79 ^{**}	0,62 [*]								
Hg	---	---	---	---	---	---							
Mn	-0,35 ^{ns}	0,50 [*]	0,81 ^{**}	0,27 ^{ns}	0,59 [*]	0,39 ^{ns}	---						
Mo	-0,05 ^{ns}	-0,49 ^{ns}	-0,24 ^{ns}	-0,45 ^{ns}	-0,28 ^{ns}	-0,55 [*]	---	0,03 ^{ns}					
Ni	-0,37 ^{ns}	0,70 ^{**}	0,73 ^{**}	0,63 ^{**}	0,72 ^{**}	0,75 ^{**}	---	0,52 [*]	-0,50 [*]				
Pb	-0,46 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,00 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,20 ^{ns}	---	-0,04 ^{ns}	0,26 ^{ns}	-0,02 ^{ns}			
Se	-0,41 ^{ns}	0,64 ^{**}	0,88 ^{**}	0,49 ^{ns}	0,63 ^{**}	0,55 [*]	---	0,97 ^{**}	-0,11 ^{ns}	0,64 ^{**}	-0,04 ^{ns}		
Zn	-0,16 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,22 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,35 ^{ns}	0,31 ^{ns}	---	0,30 ^{ns}	0,41 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,34 ^{ns}	
Argila	-0,54 [*]	0,42 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,45 ^{ns}	---	-0,09 ^{ns}	0,04 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,49 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,22 ^{ns}
C.O.	-0,31 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,57 [*]	-0,04 ^{ns}	0,22 ^{ns}	---	-0,05 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,09 ^{ns}	0,11 ^{ns}
pH	0,29 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	0,09 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,26 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	---	0,21 ^{ns}	-0,35 ^{ns}	0,14 ^{ns}	-0,73 ^{**}	0,20 ^{ns}	-0,08 ^{ns}

Horizontes Subsuperficiais													
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
Cd	-0,48 ^{ns}												
Co	-0,35 ^{ns}	0,27 ^{ns}											
Cr	-0,50 ^{ns}	0,52 [*]	0,29 ^{ns}										
Cu	-0,27 ^{ns}	0,69 ^{**}	0,25 ^{ns}	0,30 ^{ns}									
Fe	-0,48 ^{ns}	0,97 ^{**}	0,25 ^{ns}	0,58 [*]	0,63 ^{**}								
Hg	---	---	---	---	---	---							
Mn	-0,29 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,40 ^{ns}	0,49 ^{ns}	0,55 [*]	0,34 ^{ns}	---						
Mo	0,02 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	0,15 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	-0,19 ^{ns}	---	0,49 ^{ns}					
Ni	-0,41 ^{ns}	0,88 ^{**}	0,22 ^{ns}	0,62 ^{**}	0,59 [*]	0,87 ^{**}	---	0,38 ^{ns}	-0,23 ^{ns}				
Pb	-0,35 ^{ns}	0,08 ^{ns}	-0,38 ^{ns}	-0,27 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,07 ^{ns}	---	-0,22 ^{ns}	0,23 ^{ns}	-0,22 ^{ns}			
Se	-0,37 ^{ns}	0,41 ^{ns}	0,59 [*]	0,62 [*]	0,52 [*]	0,38 ^{ns}	---	0,95 ^{**}	0,40 ^{ns}	0,42 ^{ns}	-0,31 ^{ns}		
Zn	-0,22 ^{ns}	0,47 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,52 [*]	---	0,19 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	0,50 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	0,15 ^{ns}	
argila	-0,46 ^{ns}	0,26 ^{ns}	-0,32 ^{ns}	0,39 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,35 ^{ns}	---	-0,14 ^{ns}	-0,28 ^{ns}	0,38 ^{ns}	0,26 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	0,30 ^{ns}
C.O.	-0,31 ^{ns}	-0,23 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,23 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	---	0,24 ^{ns}	0,22 ^{ns}	-0,08 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,09 ^{ns}	0,17 ^{ns}
pH	0,31 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	0,64 ^{**}	-0,16 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	-0,26 ^{ns}	---	0,21 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	-0,63 ^{**}	0,29 ^{ns}	-0,11 ^{ns}

*, **, ns: significativo a 5%, <1% e não significativo respectivamente. Fonte: O autor.

5. CONCLUSÕES

1. Os metais pesados nos solos estudados apresentaram os teores em ordem decrescente: Fe >> Mn > Zn > Cr > Pb > Co > Se > Mo > Cd > As > Hg.
2. Os solos estudados apresentam teores de metais pesados na camada de 0 a 20cm abaixo dos valores de referência de qualidade estipulados pelo CONAMA, CETESB e FEPAM.
3. Os solos da camada de 0 a 20 cm apresentam teores de metais pesados inferiores aos valores de referência dos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina.
4. Os metais pesados estudados apresentaram teores médios na camada subsuperficial inferiores aos Valores de Prevenção (VP) estabelecidos pelo CONAMA.
5. Os teores superiores aos Valores de Prevenção (VP) do Cu no ponto 13, do Ni nos pontos 6, 12 e 13 e do Se no ponto 3 são atribuídos ao material de origem.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABERNATHY, C.O.; CALDERON, R.L.; CHAPPELL, W.R. **Arsenic exposure and health effects**. [S.l.]:Chapman & Hall, 1997. 429 p.

ALLEONI, L. R. F.; FERNANDES, A. R. & SANTOS, S.N. **Valores de referencia de elementos potencialmente tóxicos nos Estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Boletim SBCS – volume 38, número 1, p. 18-21, 2013.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: Wiley, 1990. 339p.

ALVES, A.N.L. & DELLA ROSA, H.V. **Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. vol. 39, n. 2, abr./jun., 2003.

ART, E.W. **Dicionário de Ecologia e Ciências Ambientais**. São Paulo: Companhia Melhoramentos, 1998.

ATSDR – Agency of Toxic Substances and Disease Registry. **ToxicGuide for Zinc zn**. 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-60.pdf>> Acesso em 07 de Janeiro de 2016.

ATSDR – Agency of Toxic Substances and Disease Registry. **ToxicGuide for Lead pb**. 2007. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-13.pdf>> Acesso em 07 de Janeiro de 2016

BERTON, R.S.; PIRES, A.M.M.; ANDRADE, S.A.L.; ABREU,C.A.; AMBROSANO, E.J & SILVEIRA, A.P.D. **Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.41, n.8, p.1305-1312, ago. 2006.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referencia do Estado de Pernambuco**. 2010. 70p. Tese (Doutorado em Solos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRICIO NETA, A.B. & RIBEIRO, M.R. **Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v 35, p.1057-1066, 2011.

BRANDÃO, R. de L. & FREITAS, L. C. B. **Geodiversidade do Estado do Ceará**: Programa de Geologia do Brasil – Levantamento da Geodiversidade. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Fortaleza, 28p, 2014. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1001925/1/Geodiversidadep37.pdf>>. Acesso em 13 de outubro de 2015.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**, 2009, 304p. Tese (Doutorado em Solos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2009.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. **Baseline concentration of heavy metals in brasilian latosols**. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.32, p.547-557, 2003.

CANTO, E.L. **Minerais, Minérios, Metais - de Onde Vêm? para Onde Vão?**. Editora Moderna, 1996. 128p.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005. **Decisão da Diretoria nº 195/2005**. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 4p Disponível em: <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/34/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>> Acesso em 16 de Outubro de 2015.

COMINETTI, C. & COZZOLINO, S.M.F. **Funções plenamente reconhecidas de nutrientes – selênio**. International Life Sciences Institute. 2009 24p.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No 357, de 17 de março de 2005 · Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011 “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.” **Diário Oficial [da**

República Federativa do Brasil], Brasília, DF, nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em 16 de Outubro de 2015.

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.”, **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>> Acesso em 16 de Outubro de 2015.

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 em Solos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

COTTA, J.A.O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR**. 2003. 116p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CUNHA, C. S. M. **Relação entre solos afetados por sais e concentração de metais pesados em quatro perímetros irrigados do Ceará**. 2013. 94p. Dissertação (Mestrado em Solos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

DUFFUS, J. **“HEAVY METALS” – A MEANINGLESS TERM?** Prepared for publication by. Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, p. 793-807, 2002.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, 2006, 2a ed. 412p.

FADIGAS, F.S. **Estimativa das concentrações naturais (pseudo total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada.** 2002, 116p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Seropédica, 2002.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas.** Lavras: UFLA/FAEPE, 1997. 230p.

FARIA, L. de A. **Levantamento sobre selênio em solos e plantas do Estado de São Paulo e sua aplicação em plantas forrageiras.** 2009. 75p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade de São Paulo – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga, 2009.

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental – RS. Portaria FEPAM N.º 85/2014 Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul”. **Diário Oficial [do Estado do Rio Grande do Sul]**, Porto Alegre, RS, de 11/09/2014. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>> Acesso em 21 de Outubro de 2015.

FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P. & ANGÉLICA, R. S. **Arsênio no Brasil e exposição humana.** Geologia médica no Brasil. 2010, p.64-70. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med10.pdf> Acesso em 21 de Outubro de 2015.

FREITAS, E.V.S.; NASCIMENTO, C.W.A.; GOULART, D.F. & SILVA, J.P.S. **Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa. 2009, vol.33.

GRAZIA, C. A. & PESTANA, M. H. D. **Contaminação por mercúrio antrópico em solos e sedimentos de corrente de Lavras do Sul, Rs, Brasil.** In: Silva, R. C. (Org.). Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente. Rio de Janeiro: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, p.140-147, 2006.

HACON, S.; BARROCAS, P. R. G.; VASCONCELLOS, A. C. S.; BARCELLOS, C.; WASSERMAN, J. C.; CAMPOS, R. C.; RIBEIRO, C. & AZEVEDO-CARLONI, F. B. **Uma revisão das pesquisas sobre contaminação por mercúrio na Amazônia com ênfase no território brasileiro**. Cad. Saúde Pública. vol.24, n.7, p. 1479-1492, 2008.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina**, 2010, 71p. Dissertação (Mestrado em manejo do solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Lages, 2010.

IDACE - Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Mapa das Mesorregiões e Microrregiões Geográficas** [Estado do Ceará]. 2004, Fortaleza.

INABA, T.E.K; SUWAZONO, Y.; OISHI, M.; NAKAGAWA, H & NOGAWA, KOJI. **Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease**. Toxicology Letters Volume 159, Issue 2, 15 November 2005, Pages 192–201.

IMOA - International Molybdenum Association. **Molybdenum in Agriculture – Plant Micronutrients**, 2007. 4p. Disponível em: <http://www.imoa.info/download_files/sustainability/IMOA_Micronutrient.pdf> Acesso em 22 de Outubro de 2015.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 4^a ed., Boca Raton, CRC Press, 2000. 331p.

MAGALHÃES, N. C.; DURÃO JUNIOR, W. A.; SILVA, J. B. B.; WINDMÖLLER, C. C.; **Estudo de volatilização do Hg mediante o preparo de amostras de solo**. 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2009. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T2365-1.pdf>> Acesso em 23 de Outubro de 2015.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153p.

MATOS, E. da S.; MENDONÇA, E. de S. **Matéria Orgânica do Solo: Métodos de Análises**. Viçosa: UFV, 2005.

MATTOS, A.G. **Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da região do médio Paraíba – RJ**. 2004, 87p. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Instituto de Agronomia, Seropédica, 2014.

McBRIDE, M.B. **Reactions controlling heavy metal solubility in soils**. Advances in Soil Science, New York, v.10, p. 1-56, 1989.

MCGRATH, S.P.; MICÓ, C.; ZHAO, F.J.; STROUD, J.L.; ZHANG, H. & FOZARD, S. **Predicting molybdenum toxicity to higher plants: Estimation of toxicity threshold values**. Environmental Pollution, 158, 2010, p. 3085-3094.

MELO, G.M.P.; MELO, V.P.; MELO, W.J. **Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola**. 98p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/LODOMETAL.pdf>> Acesso em 06 de Outubro de 2015.

MILANEZ, B. **Co-incineração de resíduos industriais em fornos de cimento: Problemas e desafios**. IX ENGEMA - ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, Curitiba, 2007.

NIST - National Institute of Standards & Technology. **Standard Reference Material[®] 2709^a San Joaquin Soil** – Baseline Trace Element Concentrations. 2009. Disponível em: <<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2709A.pdf>> Acesso em 23 de Agosto de 2015.

NUTTALL, K. L. **Evaluating Selenium Poisoning**. Annals of Clinical & Laboratory Science, vol. 36, no. 4 p. 409-420, 2006.

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

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

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M.F.C. & MENEGUELLI, N.A. **Avaliação dos teores totais de alguns elementos micronutrientes e metais pesados em alguns solos**. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. 1995, Viçosa, MG. Resumos Expandidos. Viçosa, MG: SBCS, 1995. P.214-216.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C. M.; JUNIOR, V. S. de S.; SILVA, W. R. & FERREIRA, H.A. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, Vol. 38, p. 1028-1037, 2014.

REEVES, R.D.; BAKER, A.J.M; BECQUER, T.; ECHEVARRIA, G. & MIRANDA, Z.J.G **The flora and biogeochemistry of the ultramafic soils of Goiás state, Brazil**. Plant and Soil, v.293, p. 107-119, 2007

SALDANHA, M. F. C.; PÉREZ, D. V.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J. C.; VAITSMAN, D. S. **Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros**. Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS, n.1, p.1-10, 1997. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/88367/1/pesquisaand-011997.pdf>> Acesso em 21 de Outubro de 2015.

SANTI, A.M.M. & SEVÁ FILHO, A.O. **Combustíveis e riscos ambientais na fabricação decimento; casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações** In: II ENCONTRO NACIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA EM AMBIENTE E SOCIEDADE, Campinas, ANPPAS p. 1-18, 2004

SANTOS, F. L. de A. & SOUSA, M. J. N. **Caracterização geoambiental do planalto cuestasiforme da Ibiapaba – Ceará**. Revista Geonorte, Edição Edição Especial, V.2 N.4 p.301-309, 2002.

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**, 2011, 104p. Dissertação (Mestrado em Solos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2011.

SFREDO, G.J & OLIVEIRA, M.C.N. **Soja: Molibdênio e Cobalto**. Documentos, 322. Embrapa Soja, Londrina – PR, 2010. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/download/Doc_322_online.pdf> Acesso em 16 de Outubro de 2015.

SILVA, J. B. & CAVALCANTE, T. C. **Atlas Escolar, Ceará: espaço geo-histórico e cultural**. João Pessoa, 2004, 200p.

SILVA, M. L. de S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. **Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultiavas em solos com diferentes níveis de contaminação**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.42, p. 527-535, abr. 2007.

SILVA, J.; BRUSTOLINE, C.R.; FERREIRA, V. de P.; JUNIOR, L. dos S.; MELLO, J.W.V. & FILHO, M.M. **Teor natural de selênio em solos do Estado de Minas Gerais**. FERTBIO 2012, Maceió/Alagoas. Resumos Expandidos.

SIMÕES, A. C. P. **Avaliação da Presença de Arsênio em arroz e produtos derivados de arroz**, 2014, 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2014.

-
SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. **A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters**. Applied Geochemistry, Oxford, v. 17, n. 5, p. 517–568, may 2002.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SUDENE – Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste. **Mapa Exploratório – Reconhecimento de Solos do Estado do Ceará**. Recife, 1972. Escala 1:600.000

TILLER, K.G. **Heavy metals in soils and their environmental significance**. Advances in Soil Science, New York, V.9 p. 113-142, 1989.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **3050B method**. 1996. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em 09 de Agosto de 2015.

VARDHAN, V. & GARG, S. **Mercury toxicity – A case report**. Medical Journal Armed Forces India. Volume 61, issue 1, Jan. 2005, p. 76-78.

ZHAO, C.; REN, J.; XUE, C. & LIN, E. Study on the relationship between soil selenium uptake. Plant Soil, v.277, p. 197-206, 2005.