



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE
- POSPETRO

JOICIANE SILVA FREITAS

METAIS TRAÇO EM SOLOS COM AGRICULTURA INTENSIVA NO MUNICÍPIO
DE JAGUAQUARA, BAHIA

Salvador
2016

JOICIANE SILVA FREITAS

**METAIS TRAÇO EM SOLOS COM AGRICULTURA INTENSIVA NO MUNICÍPIO
DE JAGUAQUARA, BAHIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientadora: Prof^a Dr^a Gisele Mara Hadlich

Co-Orientador: Prof.^o Dr.^o José Martin Ucha

Salvador

2016

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFBA

CUTTER Freitas, Joiciane Silva
Metais traço em solos de agricultura intensiva no município de
Jaguaquara, Bahia / Joiciane Silva de Freitas.- Salvador, 2016.

62 f. : il. Color.

Orientador: Prof. Dra. Gisele Mara Hadlich
Co-orientador: Prof. Dr. José Martin Ucha
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Geociências, 2016.

1. Metais traço. 2. Solos. 3. Agricultura. 4. Agricultura. 5.
Contaminação. 6. Extração Parcial. 6.Solubilização de metais 7.
Fertilizantes. I. Hadlich, Gisele Mara. II. Ucha, José Martin
. III. Título.

CDU:

JOICIANE SILVA FREITAS

**METAIS TRAÇO EM SOLOS COM AGRICULTURA INTENSIVA
NO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BAHIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em
Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências,
Universidade Federal da Bahia.

BANCA EXAMINADORA

PROF^a DR^a GISELE MARA HADLICH – ORIENTADORA (PRESIDENTE)
IGEO/UFBA

PROF. DR. JOSÉ MARTIN UCHA - CO-ORIENTADOR
INSTITUTO DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BAHIA – IFBA

PROF. DR. JOSÉ JORGE SOUSA CARVALHO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO - UNIVASF

PROF^a DR^a MARIA ELOISA CARDOSO DA ROSA
IGEO/UFBA

DR^a SARAH ADRIANA ROCHA SOARES
LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA

SALVADOR, MARÇO DE 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a DEUS, por me manter forte e corajosa.

À minha família que, mesmo distante, me incentivou com palavras de apoio e conforto para que eu continuasse em mais uma luta.

À Prof^a. Dr^a. GISELE, pela oportunidade e os ensinamentos.

A todos os meus colegas da POSPETRO, em especial as meus amigos Liliane Araújo e Jeferson Cavalcante. Tivemos alguns momentos de desespero, mas muitas e melhores foram às resenhas e boas risadas.

Aos técnicos de laboratório, em especial à Gisele, ao Jorginho, à Jucineide e à Sarah.

À Jade Guimarães, pelo apoio como bolsista de Iniciação Científica.

À FABESB, pela concessão da bolsa de Mestrado.

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo determinar a concentração de metais traços em solos com agricultura intensiva em Jaguaquara, Bahia. Para determinar a concentração dos metais oriundos de aportes naturais ou antropogênicos, foram utilizados diferentes métodos para sua extração, designados parciais, e digestão total. A extração parcial promove a retirada dos metais fraca ou medianamente adsorvidos nas frações geoquímicas e a digestão total solubiliza todos os metais nas amostras através de uma mistura de ácidos fortes. Neste trabalho foram realizadas extração parcial com ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) e com água régia (HCl e HNO₃ 3:1), bem como a solubilização total para determinar a concentração de metais traço, em 32 pontos amostrais, sendo, de cada ponto, uma amostra de solo no horizonte Ap (0-20 cm, superficial lavrado) e uma amostra no horizonte B (20-40 cm, não lavrado), totalizando 64 amostras. Foram realizadas também as seguintes análises: granulometria, pH, matéria orgânica (M.O.), nitrogênio total (N), fósforo assimilável (P), capacidade de troca catiônica (CTC). Análises estatísticas mostraram que há diferenças significativas entre os dois horizontes para parâmetros físico-químicos (pH, granulometria), P e alguns metais (K, Al, Zn, Ni, Cd, Cu e Cr). A granulometria e o pH influenciam o comportamento e disponibilidade de alguns metais no solo, porém poucas são as relações claras entre as concentrações dos metais e outros parâmetros analisados. O P, em altas concentrações apenas no horizonte Ap, comprovou que o uso contínuo de fertilizantes fosfatados aumenta a concentração de Cd no solo. A concentração de Al é controlado pelo pH, estando menos disponível no horizonte Ap (maior pH). Os metais Fe, Mn, Pb e Cu apresentam comportamento/distribuição semelhante quando extraídos por EDTA. Recomenda-se o uso de extração por EDTA para avaliação de diferentes horizontes em solos agrícolas para determinar as concentrações disponíveis para o ambiente.

Palavras Chaves: metais traço; solos; agricultura; contaminação; extração parcial; solubilização total; fertilizantes.

ABSTRACT

This research objective to determine the concentration of trace metals in soils with intensive agriculture in Jaguaquara, Bahia. To determine the concentration of metals derived from natural or anthropogenic contributions different methods were used for extraction, designated partial and total digestion. The partial extraction promotes the removal of weak or moderately adsorbed metals in geochemical fractions and total digestion solubilizes all metals in samples using a mixture of strong acids. In this work were performed partial extraction (with ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) and aqua regia (HCl and HNO₃ 3: 1), and the total solubilising to determine the concentration of trace metal in 32 sampling points. For each point, a soil sample in the Ap horizon (0-20 cm, surface mined) and a sample in the B horizon (20-40 cm, not plowed) were collected, totaling 64 samples. The following analysis were carried out: texture, pH, organic matter (M.O.), total nitrogen (N), assimilable phosphorus (P), cation exchange capacity (CEC). Statistical analysis showed that there are significant differences between the two horizons for physico-chemical parameters (pH, particle size), P and some metals (K, Al, Zn, Ni, Cd, Cu and Cr). The particle size and pH influence the behavior and availability of some metals in the soil, but there are not clear relationships between the concentrations of metals and other parameters analyzed. The P in high concentration only in the Ap horizon, proved that the continued use of phosphate fertilizers increases the concentration of Cd in the soil. The concentration of Al is controlled by pH, being available under the horizon Ap (higher pH). The metals Fe, Mn, Pb and Cu exhibit similar behavior / distribution when extracted by EDTA. It is recommended the use of extraction by EDTA to evaluate different horizons in soils to determine the concentrations available for the environment.

Key words: trace metals; soils; agriculture; contamination; partial extraction; Total solubilization; fertilizers.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	ÁREA DE ESTUDO: JAGUAQUARA	11
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	MATERIAIS E METODOS	16
3.1	ATIVIDADES EM CAMPO	16
3.2	ANÁLISES EM LABORATÓRIO	18
3.3	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4	METAIS TRAÇO EM SOLO DE AGRICULTURA INTENSIVA NO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BAHIA	21
4.1	INTRODUÇÃO	21
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.4	CONCLUSÃO	29
5	EXTRAÇÕES PARCIAIS E TOTAL DE METAIS TRAÇO EM SOLOS SOB AGRICULTURA INTENSIVA EM JAGUAQUARA, BAHIA, BRASIL	30
5.1	INTRODUÇÃO	30
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	32
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.4	CONCLUSÕES	42
6	CONCLUSÕES GERAIS	44
	REFERENCIAS	45
	APÊNDICE 1	55
	APÊNDICE 2	55

1 INTRODUÇÃO

O solo tem origem nas alterações químicas e físicas (intemperismo) sofridas pela rocha e também no transporte de material alterado ao longo do tempo. O resultado dessas alterações é um material heterogêneo e estruturado, composto por fases distintas como minerais diversos, ar, solução aquosa e matéria orgânica. Esta transformação do solo é o resultado da ação conjunta do clima e da biosfera sobre a rocha matriz, em função do relevo e clima, que está em permanente transformação, ou seja, o solo é um material de composição dinâmica. Do total dos elementos constituintes da crosta terrestre, 99% incluem apenas 10 elementos maiores: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P. Os outros elementos da tabela periódica são os metais traço e suas concentrações normalmente não ultrapassam 1.000 mg kg^{-1} ; sendo que a maioria tem, em média, concentração abaixo de 100 mg kg^{-1} (HUISMAN et al., 1997; JEFREY, 2001).

Nos solos, os metais podem ser retidos por diferentes mecanismos. Em solos ricos em matéria orgânica e que apresentam pH maior que 7,0, por exemplo, a lixiviação do solo torna a disponibilidade de metais reduzida (LACERDA, 1998). A disponibilidade dos metais nos solos está relacionada às formas geoquímicas de retenção, que por sua vez são controladas por reações químicas e processos físicos que dependem do pH, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica e da matéria orgânica do solo (MATOS, 2001; PLASSARD, 2000; ALLEONI, 2005; LIMA, 2001; JESUS, 2004).

Alguns fatores são indispensáveis para o entendimento da disponibilidade dos metais traço no solo. A capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo, por exemplo, está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e nos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Uma elevada CTC proporciona uma maior retenção de metais no solo (RAIJ, 1969). A matéria orgânica é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC de solos arenosos e orgânicos (MATOS; FONTES; JORDÃO; COSTA, 1996). O pH exerce também uma forte influência na dinâmica dos metais traço nos solos (SODRÉ, LENZI; COSTA, 2001; HARTER, 1983). Em geral, ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de 6,0 favorecem o processo de retenção.

A qualidade de um solo é influenciada por diversos fatores, entre os quais o teor de metais traço, que é variável de um solo para outro devido às condições edafoclimáticas de cada região (DORAN; PARKIN, 1994) e/ou à adição de metais por atividades antrópicas (NRIAGU; PACYNA, 1988; ALLEONI et al., 2005; BISINOTI et al. 2004). É importante, assim, expor os conceitos de poluição e contaminação do solo. Os termos contaminação e poluição apresentam diferentes significados. Um ambiente é considerado contaminado por algum elemento quando houver aumento de suas concentrações em relação às

concentrações naturais, enquanto que um ambiente é considerado poluído quando as concentrações de um determinado elemento encontram-se em níveis que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade (ALLOWAY, 1995). Por isso, é importante fazer a comparação de áreas com alteração antrópicas com áreas com concentração natural desses elementos comumente como nível de *background*; todavia, a dificuldade que se encontra é o fato de vastas áreas do planeta já terem sido afetadas por atividades humanas em graus diferenciados. Assim essas concentrações referem-se a áreas onde o impacto antropogênico é mínimo ou inexistente (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

A contaminação do solo iniciou-se com as primeiras atividades antrópicas no ambiente, o crescimento tornou-se expressivo com o aumento da urbanização, surgimento da indústria e conseqüente aumento no consumo de energia e matéria-prima. As principais atividades antrópicas que são responsáveis pelo o aumento dos metais traço no solo são: atividades industriais, mineração, efluentes domésticos, águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e principalmente, aquelas onde são usados agrotóxicos. De acordo com esse fato, aumentou a preocupação global com a preservação dos recursos naturais e os possíveis efeitos que resultam na contaminação do solo (ZHENLI; XIAOE; YANG, 2005; LACERDA; MARINS, 2006).

O fato é que o processo produtivo agrícola tem ocasionado um aumento na utilização de agrotóxicos com moléculas de ação biocida, tais como inseticidas, fungicidas, herbicidas e nematicidas, buscando o controle de insetos pragas, doenças e plantas invasoras que, inevitavelmente, causam danos econômicos as lavouras (FILIZOLA et al., 2002). Além do princípio ativo tóxico, muitos destes produtos apresentam elementos ou compostos potencialmente poluidores, como metais traço, surfactantes, emulsificantes, entre outros (COSTA et al., 2008). Não há dúvidas de que a descoberta do potencial de algumas substâncias organossintéticas para o controle de insetos, plantas daninhas e fitopatógenos (fungos) indesejáveis aos cultivos agrícolas proporcionou a expansão das áreas cultivadas em todo o mundo, assim como o aumento da produção de alimentos. Talvez por isso os agrotóxicos tenham se tornado os insumos mais utilizados na produção agrícola de larga escala, tendo seu uso se intensificado com a Revolução Verde, em meados da década de 70 (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003), contribuindo para a contaminação do solo e da água. Entre os agroquímicos, os herbicidas são os mais utilizados (SINDAG, 2011) e também os mais frequentemente encontrados em estudos de poluição (BACIGALUPO; MERONI, 2007; LAPWORTH; GODDY, 2006; MARKOVIC, 2010; NAVEEDULLAH, 2013; ZOFFOLI, 2012).

Insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura podem ser uma fonte de contaminação de metais-traço no solo e muitos já

possuem esses metais traços em sua composição conforme tabela 1. Fertilizantes comerciais abrangem uma gama extremamente variável de produtos, provenientes de matérias primas diferentes (KANE; HALL, 2006). São utilizados para suprir micronutrientes possuem na sua composição, além dos elementos desejáveis, também, em geral, metais traço (CAKMAK ET AL, 2010; CHIEN, 2003; GONÇALVES JUNIOR, 2000; LOTTERMOSER, 2009; NAVA, 2011). Os fertilizantes fosfatados contêm metais traço da rocha que os originou, dependendo de sua origem geológica e localização ou dos ingredientes usados na sua industrialização (CAMPOS, 2005; AYDIN, 2010).

Tabela 1. Teores de metais traços em diferentes tipos de fertilizantes usados na agricultura.

TEOR EM FERTILIZANTE						
Elemento	Fosfatado		Micronutriente		Demais	
	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.
mg Kg ⁻¹						
Cd	<LDM	77	<LDM	563	0,4	146
Cr	<LDM	1070	<LDM	6000	<LDM	102
Pb	<LDM	239	<LDM	26100	<LDM	275

Fonte: Malavolta e Moraes (2006); <LDM= abaixo do limite de detecção do método.

Consequentemente, o uso massivo de agroquímicos utilizados para evitar perdas de produtividade das culturas, representa riscos de contaminação ao meio ambiente (CHOUDHORY, 2008).

Como o solo reage lentamente às ações dos agentes externos, levando anos ou décadas para refletir problemas de sua contaminação, há perigo de substâncias e elementos nocivos atingirem os seres vivos e provocar a poluição dos solos de maneira geral (CAMARGO, 2008).

A contaminação do solo pode ser acentuada em áreas cultivadas e manejadas em sistema de preparo convencional, ou seja, em situações em que os solos são submetidos a preparos intensivos e manejados sem atenção à presença de resíduos orgânicos na superfície. Nestas condições, o solo fica mais suscetível à degradação de sua estrutura e, consequentemente, à erosão e ao escoamento superficial (MERTEN; MINELLA, 2002).

Segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos – ANDA, no período de 2009 a 2012, foram usados 104,8 milhões de toneladas de fertilizantes no Brasil, sendo que os estados que apresentaram maior consumo em ordem decrescente foram: Mato Grosso, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Rio Grande do Sul, Goiás e Bahia. Considerando apenas a região Nordeste, a Bahia é o maior consumidor de fertilizante, o que chama a atenção para a possibilidade de contaminação de solos agrícolas por metais traço no Estado.

Nesse contexto, os metais traço encontram-se entre os contaminantes ambientais mais comuns e seu comportamento no solo merece destaque. Esses elementos podem vir a constituir uma fonte potencial para a poluição ambiental, pelo fato dos metais traço serem

encontrados no ambiente em baixas concentrações, sendo denominados de “elementos potencialmente tóxicos”, devidos às propriedades prejudiciais que estes apresentam.

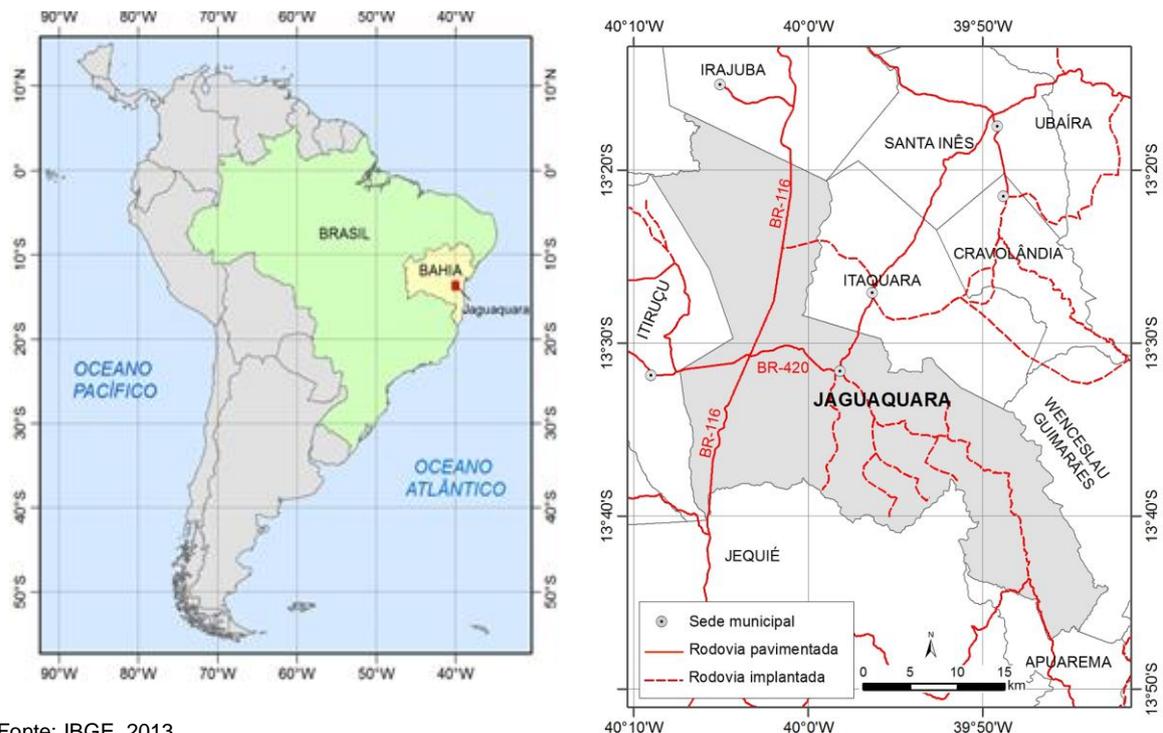
O solo possui uma grande capacidade de retenção de metais traço, que em função de suas características, podem ser lixiviados, contaminando corpos d’água, ou absorvidos, penetrando na cadeia alimentar dos organismos vivos (CASARTELLI; MIEKELEY, 2003; SANTANA, 2010).

Considerando, portanto, que a agricultura é fonte potencial de metais traço para o ambiente (inicialmente para os solos), que a Bahia é importante no quadro nacional, quando se refere à produção agrícola e que a contaminação e/ou disponibilidade de metais nos solos depende de diversas características desses solos, naturais ou alteradas pelo homem, foi selecionado o município de Jaguaquara para estudo de metais traço em solos intensamente cultivados.

1.1 ÁREA DE ESTUDO: JAGUAQUARA

O município de Jaguaquara está localizado no Vale do Jequiriá sudoeste da Bahia (figura 1.1), possui as coordenadas geográficas 13°31’51”S e 39°58’15”W (Sede Municipal), altitude 755,61 m, a população em 2010 era de 51 mil habitantes (IBGE, 2010).

Figura 1.1 - Localização do município de Jaguaquara, Estado da Bahia



Fonte: IBGE, 2013

A região destaca-se como polo regional de produção e comercialização de olerícolas (OLALDE, 2009). A horticultura gerou, para o Estado em 2006, um valor de um

pouco mais de 21 milhões, sendo que o município de Jaguaquara e o município de Itaquara concentraram quase 80% desse valor (OLALDE, 2009).

Jaguaquara apresenta área geográfica de 928,242 km², sendo 3.001 hectares de área agrícola (IBGE, 2014). É um município com Produto Interno Bruto – PIB de R\$ 226.518,90 mil por trimestre e o PIB *per capita* de R\$ 6.722,61 em 2014 (IBGE, 2014), baseado principalmente na cadeia de produção e comercialização de produtos agrícolas. A população economicamente ativa reflete a ênfase nas atividades agrícolas: 73% encontra-se em atividades relacionadas à agricultura, 11 % em atividades industriais, 9% em atividades de serviços e 7 % em atividades de comércio (SEBRAE/BA, 2006).

O clima da região é semi-árido, com temperatura variando entre 14 °C e 28 °C. A pluviosidade anual média é de 600 mm, sendo que o período de máxima pluviosidade está compreendido entre novembro e março (MARIANO, 2005). Os agricultores utilizam, durante os períodos de menor precipitação, sistemas de irrigação, normalmente por microaspersão ou gotejamento.

Jaguaquara destaca-se pela produção de hortaliças. No quadro 1.1 podem ser observadas espécies vegetais temporárias mais cultivadas. O município é um dos maiores produtores de couve-flor da Bahia e também se especializou na produção de chuchu, batata-inglesa, cenoura, tomate, repolho (EBAL/CEASA, 2007; SEAGRI, 2014). Possui também lavouras permanentes como banana, cacau, café, coco-da-baía, laranja e maracujá (IBGE, 2009).

Jaguaquara apresenta, de forma predominante, agricultura do tipo intensiva que, como em muitos municípios produtores, corresponde à denominada “agricultura moderna” que tem como característica o cultivo intensivo e o forte uso de insumos agrícolas (GLIESSMAN, 2000) (Figura 1.2).

Quadro 1.1 – Principais culturas temporárias comercializadas em CEASAs (quantidades mensais médias) no município de Jaguaquara, na Bahia e outros estados

Cultura	Jaguaquara (kg)	Bahia (kg)	Total BA/SE/ES/SP (kg)
Pepino	255.746	262.361	392.321
Pimentão	702.991	877.191	897.621
Maxixe	34.770	34.770	49.320
Jiló	64.560	64.560	64.560
Chuchu	628.632	669.057	676.197
Berinjela	42.724	42.834	43.384
Tomate primeira	233.965	947.125	960.985
Tomate rasteiro	939.425	2.204.650	2.204.650
Vagem	12.620	12.620	14.420
Abobrinha	50.362	50.362	50.742
Repolho	560.550	651.800	1.025.425
Acelga	97.671	99.141	122.262
Alface	134.435	190.002	197.013
Brócolis	2.080	2.920	7.896
Couve-flor	59.745	60.945	87.495

Fonte: EBAL/CEASA (fev/2015) adaptada.

O município de Jaguaquara encontra-se inserido nas unidades geomorfológicas Pediplano Cimeiro e Serras Marginais, pertencentes à Região Geomorfológica Planalto Sul-Baiano/Maracás-Jaguaquara, caracterizado por relevos de topos aplanados, recobertos por materiais detríticos com patamares limitados por serras na vertente (BAHIA, 1980). Geologicamente, o município é caracterizado pela presença de rochas cristalinas datadas do Meso/Neoarqueano pertencentes ao complexo Jequié, representada por granulitos heterogêneos de granulação média, com relíquias de supracrustais, granulito básico e migmatito granulítico (CRUZ, 2009). Nas partes mais elevadas, cobrindo alguns topos de morros, encontra-se material detrítico do Terciário-Quaternário (BAHIA, 1978). Solos bem desenvolvidos, associados a um relevo plano a suave ondulado, facilitam a atividade agrícola. Entretanto, encostas declivosas nas Serras Marginais também são cultivadas.

Figura 1.2 - Práticas agrícolas adotadas em propriedades do município de Jaguaquara; (a) aração do solo, (b) irrigação por gotejamento: percebe-se o solo descoberto nos estágios iniciais de cultivo:(c) adubação de cobertura e (d) aplicação de fungicida



Fonte: Campos, 2014.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de metais traço em solos com agricultura intensiva em Jaguaquara, Bahia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações totais de metais-traço (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu e Cr) em solos cultivados;
- determinar a disponibilidade de metais traços obtidos por extração parcial (EDTA e Água Régia) nesses solos;
- comparar os resultados obtidos nos horizontes Ap ($\pm 0-20$ cm) e B ($\pm 20-40$ cm);
- indicar parâmetros físico-químicos relacionados à distribuição dos metais traços nos dois horizontes analisados;
- comparar concentrações de metais traço obtidos nos solos cultivados de Jaguaquara com valores de referência.

3 MATERIAIS E METODOS

A pesquisa foi desenvolvida em diversas etapas, incluindo revisão de literatura, trabalhos em campo, em laboratório e análise e discussão dos dados.

A revisão de literatura consistiu num levantamento a respeito das metodologias para análise dos parâmetros físico-químicos e determinação dos metais traço, bem como sobre fatores que interferem na distribuição de metais no ambiente e sobre aspectos gerais da área de estudo. As atividades em campo consistiram na coleta de amostras de solo em áreas cultivadas em Jaguaquara. Em laboratório foram realizadas análises de parâmetros físico-químicos e de metais traço.

Seguem maiores informações sobre as etapas realizadas.

3.1 ATIVIDADES EM CAMPO

O trabalho em campo foi dividido em pré-campo e campo (coleta de amostras), conforme descrito por Campos (2014).

No pré-campo foi feita a busca por imagens do relevo e mapas geomorfológico e pedológico da região escolhida para estudo, com a finalidade de conhecer o meio físico da região.

Em campo foram coletadas, de 27 a 29 de agosto de 2012, 64 amostras de solo (aproximadamente 1 kg) em 32 pontos amostrais, correspondendo a 32 amostras do horizonte superficial arado (na profundidade aproximada de 0-20 cm) designado Ap (Ap: solo "virgem" que passa a ser cultivado ou revolvido numa profundidade de 15-20 cm BRADY, 2013) e 32 amostras do horizonte abaixo (aproximadamente 20-40 cm), horizonte B. Os pontos amostrais foram distribuídos em oito propriedades rurais, ao longo de linhas que atravessavam áreas cultivadas (figura 3.1). Os pontos amostrados foram georreferenciados utilizando uma máquina fotográfica com GPS acoplado (georreferenciamento em coordenadas UTM, datum WGS84).

As amostras coletadas foram individualmente colocadas em sacos plásticos identificados e vedados, para minimizar o efeito da oxidação. Em seguida foram armazenadas em caixa térmicas com gelo a uma temperatura de aproximadamente 4°C. As amostras foram transportadas até o do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) do IGEO/UFBA e em seguida foram congeladas.

Figura 3.1 – Exemplos de localização de pontos de coleta de amostras em Jaguaquara. Nota-se que os pontos amostrais localizam-se em diferentes posições da vertente, normalmente em diferentes culturas ou culturas em diferentes estágios de desenvolvimento



Fonte: Campos, (2014)

No quadro 3.1 podem ser observadas as culturas plantadas no período que antecedeu a coleta, e as culturas plantadas no momento da coleta, assim como o tempo de cultivo na área.

Quadro 3.1 - Espécies vegetais cultivadas nas áreas de amostragem de solo em Jaguaquara e tempo de cultivo

Propriedades	Cultura Anterior	Cultura Atual	Tempo de cultivo (anos)
P1	Cana-de-açúcar	Chuchu	10 a 20
P2	Chuchu	Chuchu	30 a 40
P3	Café	Repolho, pimentão	10 a 20
P4	Batata, pimentão, tomate	Berinjela, repolho, abobrinha.	20 a 30
P5	Pastagem	Tomate	< 10
P6	Café	Repolho, tomate, pimentão.	>40
P7	Pimentão, tomate	Pepino	<10
P8	Tomate, berinjela, pimentão	Abobrinha, tomate, berinjela, repolho, maracujá.	>40

Fonte: Campos, 2014

3.2 ANÁLISES EM LABORATÓRIO

Todos os procedimentos analíticos foram realizados no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA).

É importante destacar que as análises referentes ao horizonte Ap (0-20 cm) foram realizadas por Campos (2014), correspondendo a uma pesquisa desenvolvida também no âmbito do Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente. Posteriormente, pela autora dessa dissertação, foram realizadas as análises do horizonte B (20-40 cm), e todos os resultados analíticos foram analisados estatisticamente, incluindo aqueles obtidos por Campos (2014).

Inicialmente foi realizado um pré-processamento das amostras coletadas em campo. Cerca de 500 g de cada amostra coletada foram liofilizados, macerados, peneirados e quarteados. Parte dessas amostras pré-processadas (cerca de 100 g) foram transferidas para frascos de polipropileno previamente descontaminados, para posteriores análises, e o restante foi armazenado.

A pesquisa contou com as seguintes análises: pH, matéria orgânica (M.O), fósforo assimilável (P), granulometria, capacidade de troca catiônica (CTC), nitrogênio total (N) e metais (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu e Cr) por duas extrações parciais, com ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) e com água régia (HCl/ HNO₃ concentrados na proporção 3:1 v/v), e por digestão total. Todas as análises tiveram o branco e repetição de 30% das amostras.

Uma síntese dos métodos utilizados para análises realizadas consta no Quadro 3.2. O detalhamento dos procedimentos de pré-processamento das amostras e procedimentos analíticos encontram-se no Apêndice 1.

No quadro 3.3 consta a programação do forno micro-ondas para a extração dos metais das amostras de solo (extrações água régia e total).

A quantificação dos metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn e K foi feita por espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES, marca Agilent Technologies 720 series, com sistema de nebulização *seaspray* com câmara de nebulização ciclônica *single pass*). Todas as determinações foram realizadas utilizando-se as seguintes condições de operação: potência de 1,10 kW, gás argônio, vazão do gás plasma 15 L/min, vazão do gás auxiliar 1,5 L/min, vazão do nebulizador 0,70 L/min.

Na tabela 3.1 constam as condições de leitura do ICPOES e os limites de detecção e de quantificação para cada elemento analisado.

Quadro 3.2 – Técnicas de análise de parâmetros físicos e químicos das 32 amostras de solo coletadas em Jaguaquara, Bahia

Parâmetro	Análise - determinação
Granulometria	Pré-tratamento da amostra com H ₂ O ₂ e posterior adição de (NaPO ₃) ₆ 0,1 mol L ⁻¹ (EMBRAPA, 1997); Após análise no equipamento, utilizou-se o programa SISGRAN para tratamento dos dados; Análise realizada em analisador de partículas com difração a laser (mod. Silas 1064).
pH e Eh	Pesou-se 10 g de amostra seca e misturou com 25 mL de água deionizada e repouso por 1 h (EMBRAPA, 1997); A medida de pH com sonda portátil (Horiba mod. D-54).
Matéria Orgânica – M.O.	Determinação do carbono orgânico total (C.O.) pelo método de Walkey-Black (1947) baseado na oxidação do C com solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ (dicromato de potássio); o excesso de dicromato é titulado com FeSO ₄ . Para cálculo de M.O., tomou-se o valor de C.O. x 1,724 (EMBRAPA, 1997).
Nitrogênio Total – N	Utilizado o método Kjeldahl, seguindo recomendação da Embrapa (1997).
Fósforo Assimilável – P	Determinado através dos métodos, Grasshoff et al. (1983) e Aspilla (1976).
Capacidade de Troca de Cátions – CTC e Soma de Bases - S	Determinação segundo Embrapa (1997), com determinação das bases Ca ⁺² , Mg ⁺² , K ⁺ e Al ⁺³ e H ⁺ .
Extração EDTA	São pesados 5 g de solo (peso seco) e adicionados 20 mL de solução de EDTA 0,5 M; há agitação por 30 minutos e filtração (INRA, 2010).
Extração Água Régia	Em proporção de 3:1 (HCl/HNO ₃) são utilizados 0,75 g de solo, com digestão em micro-ondas (EMBRAPA, 1999).
Solubilização Total	Realizada seguindo metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996), utilizando ácidos HNO ₃ a 65% (v/v), HCl a 37% (v/v), HF a 40% (v/v), com digestão em micro-ondas.

Quadro 3.3 - Programação do forno de micro-ondas para extração parcial água régia e total dos metais nos solos de Jaguaquara, Bahia

Extração	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
Água régia					
Tempo (min)	5	1	4	3	0
Potencia (watts)	400	790	320	000	000
Digestão total					
Tempo (min)	3	5	3	10	4
Potencia (watts)	400	790	000	400	000

Tabela 3.1 – Comprimentos de onda (λ) e limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para a determinação dos metais em amostras de solos de Jaguaquara, Bahia

Elemento	λ (nm)	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)
Pb	220,353	0,08	0,25
Zn	213,857	0,08	0,25
Ni	216,55	0,08	0,25
Cd	228,802	0,125	0,25
Cu	327,395	0,08	0,25
Cr	267,716	0,08	0,25
Fe	234,35	0,08	7,00
Mn	257,61	0,08	0,25

3.3 ANÁLISES, DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Uma vez obtidos os valores de concentração de metais traço e demais parâmetros analisados, estes foram inseridos em um arquivo no programa Excel. Em seguida, o arquivo foi importado para o programa Statistica versão 7.0 onde foram realizadas análises estatísticas descritivas e multivariadas.

Todos os dados referentes aos metais traço encontram-se no Apêndice 2.

Os resultados estão sendo apresentados sob forma de artigos científicos, que contemplam:

- metais traço em solos de agricultura intensiva no município de Jaguaquara, Bahia;
- comparação dos métodos de extração de metais traço em solos sob agricultura intensiva em Jaguaquara, Bahia, Brasil.

Seguem os artigos citados.

4 METAIS TRAÇO EM SOLO DE AGRICULTURA INTENSIVA NO MUNICÍPIO DE JAGUAQUARA, BAHIA

Resumo

O presente trabalho tem como objetivos determinar os metais traço (Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb e Zn) em dois horizontes (Ap e B) de áreas cultivadas com olerícolas do município de Jaguaquara, Bahia, e correlacionar sua distribuição com parâmetros físico-químicos do solo. Para determinar as concentrações de metais traço no solo foi utilizado o método de extração parcial com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). A extração parcial promove a retirada dos metais fraca ou medianamente adsorvidos nas frações geoquímicas. As análises foram realizadas em 32 amostras de solos no horizonte Ap (0-20 cm) e 32 amostras no horizonte B (20-40cm) (mesmos pontos amostrais). Além da quantificação de metais, foram analisados: granulometria, pH, matéria orgânica (M.O.), nitrogênio total (N), fósforo assimilável (P), capacidade de troca catiônica (CTC). Análises estatísticas mostraram diferenças, entre os horizontes, para granulometria, pH, P, K, M.O., Al, Zn, Cd, Cu, Cr e Ni. Os parâmetros pH, K, Mn e M.O. estão correlacionados entre Ap e B, indicando que práticas de adubação e calagem se refletem no horizonte B, onde não há a aplicação direta de fertilizantes e corretivos. Adubações fosfatadas sucessivas aumentam a concentração de Cd no horizonte Ap.

Palavras-chave: EDTA; determinação de metais; contaminação.

4.1 INTRODUÇÃO

Em áreas agrícolas, os adubos utilizados para fertilização dos solos geralmente possuem em sua composição, além dos elementos de interesse comercial, metais traço, fazendo com que estes fiquem presentes no solo e sejam disponibilizados para as culturas cultivadas (GONÇALVES JÚNIOR; PESSOA, 2002; GONÇALVES JÚNIOR, 2011; NACKE, 2013). Nessa composição, os principais contaminantes metálicos encontrados em fertilizantes agrícolas são Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, Zn, As, Hg, Se, V, Ra (TWG, 2001), sendo que dentre os principais fertilizantes utilizados nos campos agrícolas, o fosfato é o adubo que possui os maiores níveis de metais traço (especialmente Cd), seguido de adubos nitrogenados e potássicos (USEPA, 1999).

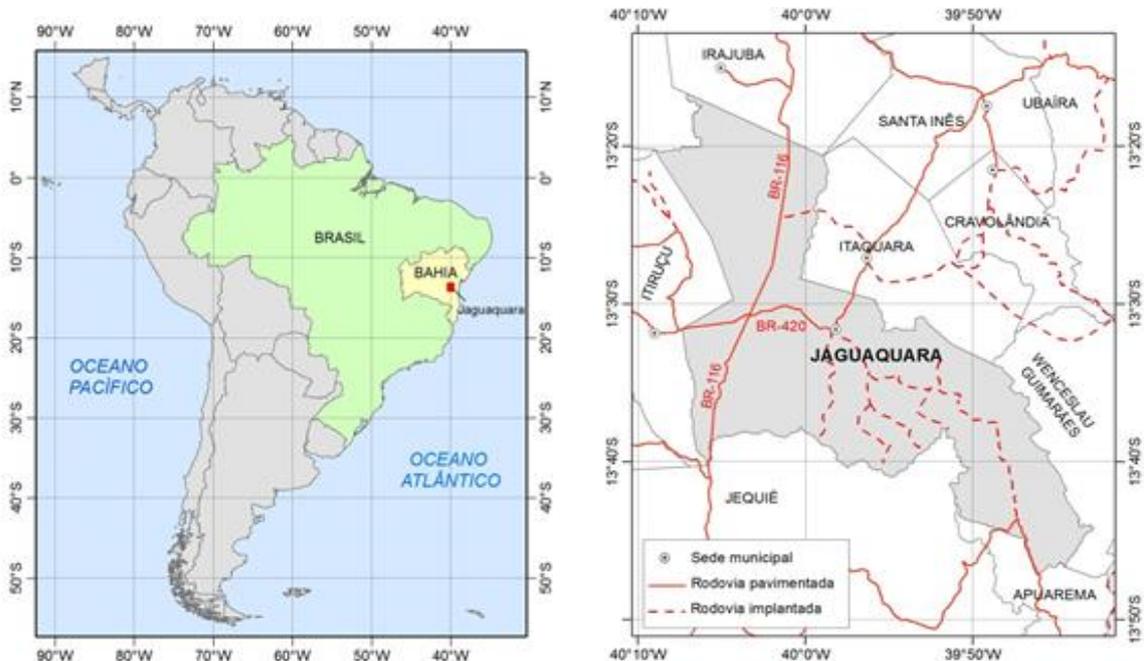
Para a determinação dos metais em solos, seja em áreas agrícolas ou não, é importante o estudo dos parâmetros físico-químicos. O pH, matéria orgânica (M.O.), granulometria e capacidade de troca catiônica (CTC) do solo têm influência direta no grau de atividade, mobilidade e biodisponibilidade dos metais; além destes, o tipo de fração argila (argilas silicatadas e óxidos) do solo também afetam a concentração de metais (OLIVEIRA; COSTA; SOARES, 2004; CHESWORTH, 1991, BELO; QUINAIA; PLETSCHE, 2010; CAMPOS, 2010).

O município de Jaguaquara, localizado no sudoeste do Estado da Bahia (figura 4.1) e com 755,61 m de altitude (Sede Municipal), apresenta área geográfica de 928,242 km²,

sendo 3.001 hectares de áreas agropastoris (IBGE, 2014); destaca-se na produção e comercialização de olerícolas (OLALDE, 2009), principalmente tomate, pepino, chuchu, repolho berinjela, batata. O clima da região é tropical úmido ou subúmido, com temperatura variando entre 14 °C e 28 °C. A pluviosidade anual média é de 795 mm (INMET, 2016). Os agricultores utilizam, durante os períodos de menor precipitação, sistemas de irrigação. O sistema de produção é convencional, com uso intensivo de fertilizantes, corretivos e agrotóxicos que podem conter metais traço. Os solos são bem desenvolvidos na região há predominância de latossolos e argissolos, associados a um relevo plano a suave ondulado, o que facilita a atividade agrícola. Entretanto, encostas declivosas também são cultivadas.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo determinar metais traço em dois horizontes (Ap e B) de solos submetidos à agricultura intensiva em Jaguaquara, Bahia, bem como analisar parâmetros físico-químico que possivelmente influenciem sua disponibilidade.

Figura 4.1 - Localização do município de Jaguaquara, Estado da Bahia



Fonte: DERBA/ (IBGE, 2010).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisados solos cultivados com olerícolas de oito propriedades distintas do município de Jaguaquara, tendo sido coletadas 32 amostras do horizonte Ap e 32 do horizonte B. Após a coleta, as amostras foram submetidas à secagem em liofilizador (marca L101-LIOTOP) e em seguida quarteadas.

As análises de pH, capacidade de troca catiônica (CTC), potássio (K), matéria orgânica (M.O.), fósforo (P), nitrogênio total (N) e granulometria foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os procedimentos foram realizados segundo Embrapa (1997). Para a análise dos metais traço por ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), a metodologia seguiu INRA (2010, adaptada). Os materiais utilizados nos procedimentos analíticos foram previamente descontaminados com ácido clorídrico (HCl) a 10% e água deionizada ou destilada.

Para a determinação dos metais traço foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES, marca Agilent Technologies 720 series, com sistema de nebulização *seaspray* com câmara de nebulização ciclônica *single pass*). As determinações foram realizadas utilizando-se as seguintes condições de operação: potência de 1.10 kW, gás argônio, vazão do gás plasma 15 L/min, vazão do gás auxiliar 1,5 L/min, vazão do nebulizador 0,70 L/min.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 4.1 podem ser observados os valores das médias e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos do horizonte Ap e horizonte B. Observa-se também o resultado do teste de diferenciação de médias entre os valores encontrados no horizonte Ap e B (p-valor). Além disso, na tabela constam os valores de correlação (r) entre os horizontes Ap e B para cada parâmetro analisado.

Os parâmetros pH, P, K, M.O., areia e silte, bem como os metais Al, Zn, Ni, Cd, Cu, e Cr diferiram significativamente entre os horizontes Ap e B.

De acordo com os resultados para a granulometria, os dois horizontes podem ser classificados como de textura média, pois se enquadram na característica de possuir menos de 350 g kg⁻¹ de argila e mais de 150 g kg⁻¹ de areia (EMBRAPA, 2013). Nota-se, entretanto, que o teor de areia em Ap é significativamente maior que em B, e o contrário para a fração silte. Para essas frações, a correlação entre os horizontes é baixa (0,38), entretanto significativa.

No que se refere ao pH, nota-se que há uma correlação significativa, apesar de baixa ($r = 0,38$) entre os valores em Ap e B, ou seja, a aplicação de corretivos em superfície reflete-se parcialmente em aumento de pH em profundidade.

Tabela 4.1 - Valores médios, desvio padrão, diferenciação de médias (teste-T) e correlação de Pearson dos parâmetros físico-químicos e metais das amostras de solos cultivados, horizontes Ap e B, no município de Jaguaquara, Bahia; valores significativos ($p < 0,05$) em vermelho

Parâmetro	Hor. Ap Médias \pm DP	Hor. B Médias \pm DP	Teste-t (p-valor)	Correlação (r)
Areia (g kg ⁻¹)	710,9 \pm 216,9	514,5 \pm 169,7	0,000153	0,38
Silte (g kg ⁻¹)	261,2 \pm 198,2	460,9 \pm 161,6	0,000041	0,38
Argila (g kg ⁻¹)	26,6 \pm 20,7	25,1 \pm 14,8	0,732064	0,13
pH	5,92 \pm 0,56	4,7 \pm 0,46	0,000000	0,38
N (%)	0,15 \pm 0,04	0,11 \pm 0,18	0,299045	0,25
P (mg kg ⁻¹)	665,5 \pm 665,1	176,4 \pm 167,9	0,000153	0,12
K (mg kg ⁻¹)	11,0 \pm 7,7	19,3 \pm 11,4	0,001188	0,75
M.O. (g kg ⁻¹)	5,39 \pm 0,95	3,2 \pm 1,20	0,000000	0,53
Al (cmol _c kg ⁻¹)	0,62 \pm 18,8	1,42 \pm 36,8	0,005489	0,11
Ca (cmol _c kg ⁻¹)	0,74 \pm 11,5	1,37 \pm 34,6	0,310967	0,10
Mg (cmol _c kg ⁻¹)	0,56 \pm 7,6	0,29 \pm 16,94	0,664241	-0,17
S (cmol _c kg ⁻¹)	1,62 \pm 0,54	1,60 \pm 1,5	0,967319	0,02
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	2,28 \pm 0,62	3,05 \pm 2,81	0,136602	0,05
Fe (g kg ⁻¹)	0,26 \pm 0,22	0,23 \pm 0,10	0,535878	0,20
Mn (mg kg ⁻¹)	7,71 \pm 8,63	6,52 \pm 4,95	0,501436	0,55
Pb (mg kg ⁻¹)	0,67 \pm 0,36	0,52 \pm 0,40	0,135048	0,44
Zn (mg kg ⁻¹)	1,38 \pm 0,94	6,14 \pm 3,39	0,000000	-0,05
Ni (mg kg ⁻¹)*	<LDM \pm 0,00	0,26 \pm 0,19	0,000000	-
Cd (mg kg ⁻¹)*	43,23 \pm 34,6	<LDM \pm 0,00	0,000000	-
Cu (mg kg ⁻¹)	2,16 \pm 1,48	0,82 \pm 1,18	0,000171	-0,12
Cr (mg kg ⁻¹)	1,54 \pm 0,26	0,42 \pm 0,47	0,000000	0,30

*Ni e Cd não apresentam valores de correlação entre os horizontes pois estão abaixo do limite de detecção do método para horizonte B.

O nitrogênio (N) não apresentou diferença significativa entre os horizontes, o que se deve ao fato do N ser facilmente lixiviado (BRADY, 1999), portanto não acumulando em superfície onde é aplicado.

O aumento de P na camada lavrada deve-se à fertilização e baixa mobilidade desse elemento e não houve correlação significativa entre as concentrações de P em Ap e no horizonte B. Os fertilizantes fosfatados aplicados acumulam P nas camadas superficiais e o P de camadas profundas é ciclado pelas plantas para a superfície (WEIL, 1988; SELLES, 1997; RHEINHEIMER, 2000). A ausência do revolvimento do horizonte B diminui a superfície de contato P-fração argila, o que reduz a adsorção do P pelos óxidos de Fe e Al do solo (ADDISCOTT; THOMAS, 2000), facilitando sua absorção pela vegetação. O acúmulo de P na camada superficial do solo também foi verificado por Sampaio (1987), Siqueira (1989), Klepker e Anghinoni (1995), Siqueira (1995), Franzluebbbers e Hons (1996), Togno (1997), Cadavid (1998), Rheinheimer (1998), Sá (1998; 1999), Vallejos (1998), Bayer e Bertol (1999), Demaria (1999).

De acordo com os resultados médios para o K, observa-se que houve aumento dos seus teores em profundidade. Esse aumento de K em profundidade, após sua aplicação em superfície, também foi encontrado por outro autor (UCHA, 1997). O K encontrado no horizonte B é proporcional à dose de K aplicada no horizonte Ap ($r = 0,75$, tabela 4.1), mostrando sua lixiviação de Ap para B.

O teor de M.O. é maior no horizonte B do que em Ap, possivelmente devido ao manejo intensivo em Ap que gera maior degradação de M.O., sem que esta seja repostada no solo em mesma quantidade.

O Al apresentou os menores valores no horizonte Ap, resultante do incremento da força iônica da solução e do aumento dos valores de pH devido à aplicação de corretivos (tabela 4.1). Resultados semelhantes foram obtidos por Sá (1999). O aumento da força iônica diminui a atividade dos íons, o aumento do pH afeta a especiação e solubilização do Al, proporcionando maior efeito de complexação do elemento.

Quanto à CTC, não há diferença significativa nem correlação entre os dois horizontes, o mesmo sendo válido para as concentrações de Ca e Mg. Apenas o Al apresenta maior concentração em B. A CTC é ocupada pelo Al principalmente no horizonte B (45% da CTC em B, e 27% em Ap). Os corretivos aplicados no horizonte Ap são capazes de elevar o pH, neutralizando o Al trocável e outros elementos. Já no horizonte B, o pH é significativamente menor que em Ap (tabela 4.1), há maior quantidade de Al trocável disponível no solo ocupando os sítios da CTC.

A dinâmica do Mg é semelhante à do Ca. Devido à aplicação de fertilizantes e corretivos em superfície, era de se esperar que houvesse maior concentração desses elementos em Ap (ALMEIDA, 2005; ANDREOTTI, 2008; DE MARIA, 1999; SANTOS; TOMM, 2003). Entretanto, isso não foi observado nos solos cultivados estudados em Jaguaquara. Uma explicação para este resultado é que o calcário, para ser efetivo, requer água para sua dissolução, devendo ser incorporado ao solo para uma maior eficácia (ALCARDE; RODELLA, 2003). Em relação aos outros metais, não há diferença significativa entre os horizontes para Fe, Mn e Pb. Há maiores concentrações de Zn e de Ni no horizonte B que em Ap e o contrário para os metais Cu e Cr, sugerindo acréscimo de origem antrópica (adubos e fertilizantes) para esses dois últimos elementos.

Nas tabelas 4.2 e 4.3 constam os valores de correlação entre metais, P e parâmetros físico-químicos para os horizontes Ap e B, respectivamente.

Tabela 4.2 - Valores de correlação entre os parâmetros físico-químico e extração por EDTA no horizonte Ap (0-20 cm); os dados são significativos ao nível de $p < 0.05$

Hor. Ap	pH	N	P	M.O.	Areia	Silte	Argila	Al	Ca	Mg	K	S	CTC	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cu	Cr
pH	1,00	-0,04	0,06	0,09	0,26	0,25	0,18	-0,69	0,56	0,45	0,11	0,60	0,26	0,31	0,21	0,25	0,03	-0,09	0,23	0,28
N	-0,04	1,00	0,03	0,41	0,23	0,22	0,25	0,10	0,02	0,12	0,15	0,13	0,23	0,14	0,04	0,11	0,28	0,01	0,12	0,10
P	-0,06	-0,03	1,00	0,27	0,22	0,23	0,21	0,04	0,09	0,04	0,04	0,01	0,05	0,06	0,24	0,05	0,34	0,63	0,38	0,18
M.O.	0,07	0,13	0,02	1,00	0,03	-0,02	-0,07	0,21	0,06	-0,11	0,22	0,05	-0,19	-0,19	-0,13	0,03	0,18	0,15	0,08	0,00
Areia	-0,26	-0,23	0,22	-0,38	1,00	-1,00	-0,96	0,14	-0,44	0,10	0,06	0,31	0,12	0,14	0,05	0,06	0,31	0,09	0,26	0,23
Silte	0,25	0,22	0,23	0,39	-1,00	1,00	0,95	0,13	0,43	0,08	0,07	0,30	0,12	0,15	0,08	0,06	-0,31	-0,10	0,28	0,23
Argila	0,18	0,25	0,21	0,35	-0,96	0,95	1,00	0,15	0,44	0,09	0,02	0,29	0,09	0,13	0,03	0,12	-0,30	-0,09	0,29	0,20
Al	-0,69	0,10	-0,04	0,15	0,14	0,13	0,15	1,00	-0,55	0,26	0,21	-0,52	0,67	0,37	0,21	0,18	-0,22	-0,09	0,07	0,09
Ca	0,56	0,02	-0,09	0,10	-0,44	0,43	0,44	-0,55	1,00	0,28	0,17	0,76	0,04	0,07	0,43	0,24	0,04	0,15	0,14	0,04
Mg	0,45	0,12	0,04	0,08	0,10	0,08	0,09	0,26	0,28	1,00	0,02	0,74	0,34	0,01	0,38	0,30	-0,04	0,05	0,19	0,06
K	0,11	0,15	0,04	-0,10	0,06	0,07	0,02	0,21	0,17	0,02	1,00	0,47	0,17	0,15	0,09	0,29	0,44	0,45	0,35	0,07
S	0,60	0,13	-0,01	0,07	0,31	0,30	0,29	-0,52	0,76	0,74	0,47	1,00	0,28	0,09	0,48	0,40	0,16	0,27	0,32	0,08
CTC	-0,26	0,23	0,05	0,22	0,12	0,12	0,09	0,67	0,04	0,34	0,17	0,28	1,00	0,34	0,18	0,15	0,11	0,14	0,19	0,03
Fe	-0,31	0,14	0,06	0,15	0,14	0,15	0,13	0,37	0,07	0,01	0,15	0,09	0,34	1,00	0,49	0,44	0,10	0,16	0,09	0,03
Mn	0,21	-0,04	0,024	-0,42	0,05	0,08	0,03	0,21	0,43	0,38	0,09	0,48	0,18	0,49	1,00	0,42	0,34	0,43	0,55	0,10
Pb	0,25	-0,11	0,05	0,33	0,06	0,06	0,12	0,18	0,24	0,30	0,29	0,40	0,15	0,44	0,42	1,00	0,34	0,10	0,45	0,11
Zn	0,03	-0,28	0,34	-0,53	0,31	0,31	0,30	0,22	0,04	0,04	0,44	0,16	0,11	0,10	0,34	0,34	1,00	0,59	0,48	0,07
Cd	0,09	-0,12	0,63	0,28	0,09	0,10	0,09	0,09	0,15	0,05	0,45	0,27	0,14	0,16	0,43	0,10	0,59	1,00	0,62	0,18
Cu	0,23	-0,12	0,38	-0,47	0,26	0,28	0,29	0,07	0,14	0,19	0,35	0,32	0,19	0,09	0,55	0,45	0,48	0,62	1,00	0,08
Cr	0,28	0,10	0,18	0,22	0,23	0,23	0,20	0,09	0,04	0,06	0,07	0,08	0,03	0,03	0,10	0,11	0,07	0,18	0,08	1,00

Tabela 4.3 - Valores de correlação entre os parâmetros físico-químico e extração por EDTA no horizonte B (20-40 cm). Os dados são significativos ao nível de $p < 0.05$

Horiz. B	pH	N	P	M.O.	Areia	Silte	Argila	Al	Ca	Mg	K	S	CTC	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr
pH	1,00	-0,12	-0,11	0,18	0,03	-0,04	0,07	0,13	0,21	0,20	0,21	0,25	0,20	0,03	0,41	0,01	0,10	0,29	0,38	0,14
N	-0,12	1,00	0,19	0,15	-0,20	0,19	0,21	0,14	-0,03	-0,05	-0,01	-0,04	0,05	0,11	-0,03	-0,01	0,05	0,17	0,08	0,09
P	-0,11	0,19	1,00	-0,05	-0,31	0,32	0,03	0,26	0,30	0,14	-0,08	0,22	0,25	0,23	0,10	0,31	0,28	0,29	0,10	0,16
M.O.	0,45	0,16	-0,12	1,00	-0,04	0,01	0,37	0,05	0,07	0,07	0,21	0,23	0,08	0,00	0,09	0,22	-0,04	-0,29	0,42	0,29
Areia	0,03	-0,20	-0,31	-0,38	1,00	-1,00	-0,57	-0,30	-0,28	-0,23	0,40	-0,19	-0,25	0,08	0,32	0,09	-0,03	0,27	0,14	0,07
Silt	-0,04	0,19	0,32	0,35	-1,00	1,00	0,52	0,32	0,30	0,24	-0,40	0,21	0,26	-0,09	-0,32	-0,09	0,04	0,30	0,15	0,10
Argila	0,07	0,21	0,03	0,46	-0,57	0,52	1,00	0,01	-0,01	-0,04	-0,09	-0,04	-0,02	1,00	-0,20	-0,03	-0,10	0,16	0,01	0,33
Al	0,13	0,14	0,26	0,02	-0,30	0,32	0,01	1,00	0,91	0,92	-0,12	0,93	0,98	-0,21	-0,18	-0,17	0,06	0,13	0,26	0,18
Ca	0,21	-0,03	0,30	0,12	-0,28	0,30	-0,01	0,91	1,00	0,86	-0,10	0,96	0,95	-0,27	-0,11	-0,26	0,00	0,20	0,18	0,21
Mg	0,20	-0,05	0,14	0,01	-0,23	0,24	-0,04	0,92	0,86	1,00	-0,15	0,93	0,94	-0,32	-0,12	-0,19	0,01	0,00	0,17	0,25
K	0,21	-0,01	-0,08	0,06	0,40	-0,40	-0,09	-0,12	-0,10	-0,15	1,00	0,07	-0,02	0,07	0,20	0,07	-0,12	0,16	0,22	0,06
S	0,25	-0,04	0,22	0,08	-0,19	0,21	-0,04	0,93	0,96	0,93	0,07	1,00	0,98	-0,29	-0,08	-0,22	-0,02	0,08	0,14	0,23
CTC	0,20	0,05	0,25	0,05	-0,25	0,26	-0,02	0,98	0,95	0,94	-0,02	0,98	1,00	-0,26	-0,13	-0,20	0,02	0,11	0,20	0,21
Fe	0,03	0,11	0,23	-0,28	0,08	-0,09	1,00	-0,21	-0,27	-0,32	0,07	-0,29	-0,26	1,00	0,21	0,26	0,07	0,13	0,22	0,51
Mn	0,41	-0,03	0,10	-0,15	0,32	-0,32	-0,20	-0,18	-0,11	-0,12	0,20	-0,08	-0,13	0,21	1,00	0,25	0,30	0,42	0,89	0,10
Pb	0,01	-0,01	0,31	-0,20	0,09	-0,09	-0,03	-0,17	-0,26	-0,19	0,07	-0,22	-0,20	0,26	0,25	1,00	0,30	0,11	0,23	0,11
Zn	0,10	0,05	0,28	-0,36	-0,03	0,04	-0,10	0,06	0,00	0,01	-0,12	-0,02	0,02	0,07	0,30	0,30	1,00	0,00	0,12	0,11
Ni	0,29	0,17	-0,29	0,02	0,27	-0,30	0,16	-0,13	-0,20	0,00	0,16	-0,08	-0,11	0,13	0,42	0,11	0,00	1,00	0,35	0,39
Cu	0,38	-0,08	0,10	-0,06	0,14	-0,15	0,01	-0,26	-0,18	-0,17	0,22	-0,14	-0,20	0,22	0,89	0,23	0,12	0,35	1,00	0,11
Cr	0,14	0,09	-0,16	0,12	0,07	-0,10	0,33	-0,18	-0,21	-0,25	0,06	-0,23	-0,21	0,51	-0,10	-0,11	0,11	0,39	0,11	1,00

No horizonte Ap (tabela 4.2) há correlação significativa elevada entre as concentrações de P e de Cd ($r=0,63$), confirmando acréscimo de Cd em áreas cultivadas por fertilizantes fosfatados. A matéria-prima para a obtenção destes produtos são as rochas fosfáticas que apresentam em sua composição, além do P, diversas impurezas, dentre elas o Cd, em variadas concentrações (MCLAUGHIN; SINGH, 1999; PROCHNOW, 2001). Adubações fosfatadas sucessivas podem incrementar as quantidades de Cd em solos e plantas (GIMENO-GARCIA, 1996; MARCHIORI JÚNIOR, 2003), o que pode resultar em impactos no ambiente.

Confirma-se, em Ap, a correlação inversa entre pH e Al ($r=-0,69$) e direta entre pH e Ca e Mg (e conseqüentemente CTC), evidenciando a imobilização do Al nesse horizonte com maior pH. Isso se confirma com maior presença de Ca e menor de Al ($r=-0,55$). Ao promover o aumento da CTC-dependente de pH, a matéria orgânica, p. ex., que possui muitos sítios de troca no solo, beneficia a adsorção de cátions trocáveis (Ca, Mg, K) mediante trocas com o H^+ dos grupos funcionais orgânicos, aumentando a saturação por bases no complexo coloidal. Uma redução na velocidade de oxidação da matéria orgânica contribui para o aumento da saturação por bases no complexo catiônico e a conseqüente melhoria da fertilidade dos solos (CALEGARI, 1992). Assim, valores elevados de CTC nos solos confere grande potencial na retenção de cátions, inclusive metais traço.

Nesse estudo não há, entretanto, uma relação clara entre metais traço e M.O. no horizonte Ap.

A granulometria mais fina (silte e argila) apresentou correlação positiva com o Ca, e a soma de bases (V) com Ca, Mg e K porque esses são os metais que a definem.

Há correlação positiva entre a concentração de Al e a CTC ($r=0,67$, tabela 4.2).

A correlação do Ca e do Mg com pH ($r=0,56$ e $r=0,45$, respectivamente) deve-se à influência dos valores no pH no solo, bem como à aplicação de corretivos em Ap. Quando há aumento na quantidade dessas bases trocáveis, os íons entram em equilíbrio rápido com a superfície de adsorção dos colóides por forças eletrostáticas, há reflexo no aumento da saturação por bases e diminuição da acidez potencial do solo, deste modo elevando os valores de pH (ALCARDE, 1992). Em Ap, o Ca e Mg ocupam, respectivamente, 35% e 25% da CTC, enquanto que no horizonte B cada elemento ocupa 12,7% da CTC.

Para parâmetros determinados no horizonte B, as correlações significativas mais elevadas ocorrem entre as concentrações dos elementos Al, Ca e Mg com os valores de CTC e S (soma de bases), pois S e CTC consideram esses elementos em seus cálculos.

Correlações significativas, porém mais baixas, ocorrem entre o pH e Mn ($r=0,41$) e Cu ($r=0,38$) extraídos por EDTA. O pH exerce uma forte influência na dinâmica do Cu no solo. Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de

pH acima de 6,0 favorecem a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização (SUTHERLAND, 2000).

A matéria orgânica apresentou correlação com o pH ($r=0,45$), com a argila ($r=0,37$) e com o Cu ($r=0,42$).

4.4 CONCLUSÃO

O maior valor de pH e de P no horizonte superficial (Ap) de solos cultivados de textura média em Jaguaquara, em comparação com o horizonte subjacente não lavrado (B), confirma alterações provocadas pela fertilização e correção desses solos.

A agricultura intensiva e o uso de insumos químicos aumentam a concentração de metais no solo.

O K é lixiviado para o horizonte B, apresentando maior concentração neste. Foi observado para o K que as quantidades encontradas no horizonte Ap estão diretamente relacionadas com as quantidades de K do horizonte B; portanto, onde ocorre maior teor de K em superfície, será encontrado também maior teor de K em profundidade. O mesmo comportamento ocorre com o Mn.

O Al, em pH mais baixo (horizonte B, pH = 4,7), apresenta maiores concentrações que no horizonte Ap (pH = 5,9), comprovando sua menor disponibilidade em horizontes corrigidos pelo uso de calcário.

O Cd, o Cu e o Cr, extraídos por EDTA, apresentam concentrações maiores no horizonte Ap. Adubações fosfatadas, por conterem frações residuais de metais traço em sua composição, aumentam a concentração de Cd, podendo trazer risco ambiental.

Os elementos Zn e Ni, extraídos por EDTA, apresentam maiores concentrações no horizonte B, indicando que não há acúmulo desses metais traço por atividade antrópica no horizonte superficial.

5 EXTRAÇÕES PARCIAIS E TOTAL DE METAIS TRAÇO EM SOLOS SOB AGRICULTURA INTENSIVA EM JAGUAQUARA, BAHIA, BRASIL

Resumo

O artigo tem como objetivo avaliar a concentração de metais traço (Cu, Cd, Pb, Ni, Mn, Zn e Cr) nos horizontes Ap (0-20 cm, lavrado) e B (20-40 cm) de solos intensivamente cultivados no município de Jaguaquara. A escolha do método de análises das amostras é uma etapa decisiva na detecção da quantidade de metais traço presentes em solos. Os teores dos metais foram obtidos a partir de métodos de extração parcial por EDTA e por água régia, bem como por solubilização total. As análises estatísticas comprovaram diferença na quantidade de metais extraídos entre os três métodos utilizados, sendo a solubilização total o método que mais extraiu os elementos por serem usados ácidos fortes sob altas temperaturas. No horizonte Ap, a extração com água régia apresentou maiores concentrações de metais que EDTA. Portanto, os metais extraídos por EDTA representam as quantidades com maior disponibilidade no ambiente; a extração com água régia inclui metais com menores e maiores forças de retenção (muito e pouco disponíveis), enquanto os valores totais representam, inclusive, concentrações não-disponíveis. As proporções de metais disponíveis, em relação aos totais, são variáveis entre os metais. Já no horizonte B, o EDTA extraiu mais metais (referente a Mn, Pb, Zn, Ni, Cd, Cu, Cr) que a água régia. Isto mostra que os metais na superfície cultivada (Ap) e no horizonte abaixo (B) possuem comportamentos geoquímicos diferentes, com ligações a diferentes frações do solo, o que pode decorrer da prática de adubação e correção do solo (horizonte Ap). A exceção ocorre para Fe, pois o EDTA extraiu menos de 1% do total nos dois horizontes e a água régia extraiu cerca de 90% do total. As concentrações de metais traço encontradas foram comparadas com concentrações usadas como referência. Os metais Fe, Mn, Pb e Cu apresentam comportamentos-distribuição semelhantes quando extraídos por EDTA. O Cd apresentou para o horizonte Ap, nos três métodos de extração, valores acima da referência dos valores de investigação (VI) para solos agrícolas.

Palavras-chave: solubilização total; EDTA; água régia; contaminação do solo.

5.1 INTRODUÇÃO

Em condições naturais, a principal fonte dos elementos traços em solos deriva do material das rochas que lhe deram origem. Mas as contribuições antrópicas desses elementos levam à busca de sua quantificação em diferentes tipos de solo, com diferentes fontes de metais (agrícolas, industriais, urbanas; FERNANDES, 2007; ASMUS, ALONZO; PALÁCIOS; SILVA, 2008; RHEINHEIMER, 2003; BORTOLUZZI, 2004; LINS, 2001). A quantidade desses elementos pode ser modificada por uma variedade de processos pedogenéticos que afetam a mobilidade e redistribuição dos elementos traço ao longo dos horizontes no solo.

Nos últimos anos diversos métodos de extração parcial de metais em variadas matrizes foram desenvolvidos com o objetivo de estabelecer as associações dos elementos traços com fases específicas (RAO, 2007; TESSIER, 1979; CHEN 1992; LI, 1994; USERO,

1998). Os diferentes métodos de extração parcial permitem estimar qual o procedimento mais adequado à análise de determinado metal em cada ambiente.

Alguns fatores devem ser levados em consideração quando uma metodologia é escolhida para efetivar a determinação de metais traço. A digestão total solubiliza completamente os metais nas amostras através de uma mistura de ácidos fortes. Todavia, este tipo de extração avalia não apenas os metais fracamente ou medianamente ligados a diferentes frações do solo (trocáveis ou ligados à matéria orgânica ou a óxidos de Fe e Mn, p. ex.), que seriam os disponíveis no ambiente para serem absorvidos por vegetais ou lixiviados (a depender de alterações nas condições físico-químicas desse solo), mas inclui os considerados não disponíveis (VIOLANTE, 2010). Já as digestões parciais ou extrações parciais promovem a retirada dos metais menos fortemente retidos nos solos, ou mais disponíveis (AGUIAR et al., 2007; MANN, 2010; OLIVEIRA et al. 2009).

As soluções ácidas mais testadas para a extração de metais são a água régia (HCl/HNO₃) concentrados, que corresponde a uma proporção de 3:1 ácido clorídrico para ácido nítrico, HCl e HNO₃ v/v (USEPA, 2007), o que segundo Torres (2008), possibilita identificar os metais disponíveis. Essa extração visa determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade dos metais traço nos solos (COSTA et al., 2008; RAURET, 1998).

O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um agente quelante, considerado um forte complexante, também usado com o objetivo de extrair a maior quantidade dos teores lábeis sem dissolver as formas não lábeis; o uso de quelantes extrai principalmente metais ligados mais fracamente (ABREU, 2002; BORGES; COUTINHO, 2004; MELO, 2006; PIERANGELI, 2007; WALNA; SIEPAK, 2012). Alguns trabalhos com o objetivo de comparar soluções extratoras em solos que receberam resíduos, ou foram de alguma forma contaminados, mostram que o EDTA é um método químico eficiente para indicar a disponibilidade de metais traço (ABREU, 1998; CUNHA, 2008; SANTOS, 2002).

Uma vez obtidos os valores de metais traço em solos, esses podem ser comparados com valores de referência adotados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001). Os valores são assim definidos:

- valor de referência de qualidade (VQR): indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas e foi estabelecido com base em análises químicas;
- valor de prevenção (VP): definido como a concentração de uma determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea, sendo considerado um instrumento para o gerenciamento ambiental para disciplinar a introdução de substâncias no solo. Esse valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade da água subterrânea;

- valor de intervenção (VI): corresponde à concentração de determinada substância no solo e na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. A área será classificada como contaminada sob investigação, quando houver constatação da presença de substâncias no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos valores de intervenção.

O presente trabalho tem por objetivo quantificar metais traço (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) obtidos por diferentes métodos de extração (parciais – EDTA e água régia – e total), utilizando amostras de solos submetidos à agricultura intensiva no município de Jaguaquara, Bahia, e comparar os dados obtidos com valores de referência (CETESB, 2001).

Jaguaquara é um pólo de produção olerícola com uso de sistema intensivo de produção agrícola caracterizada pelo uso de fertilizantes, corretivos e agrotóxicos, que podem conter metais traço em sua composição (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001), o que indica a possibilidade de contaminação dos solos por esses metais traço.

O município está localizado no sudoeste da Bahia (Sede Municipal: 13°31'51"S, 39°58'15"W; altitude 755,61 m), e está inserido num polo regional de produção e comercialização de olerícolas (OLALDE, 2009). O município apresenta área geográfica de 928,24 km², sendo cerca de 6.670 hectares de área agrícola (IBGE, 2010); destacam-se as culturas de tomate, batata, chuchu, pimentão, abobrinha, pepino, berinjela, jiló, feijão-vagem, entre outras. Solos bem desenvolvidos, associados a um relevo plano a suave ondulado, facilitam a atividade agrícola. Entretanto, encostas declivosas nas Serras Marginais também são cultivadas.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Em 32 pontos amostrais distribuídos em oito propriedades rurais com agricultura intensiva, foram coletadas amostras de solo em duas profundidades, horizonte Ap horizonte B, totalizando 64 amostras. As amostras foram levadas ao Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), onde foram acondicionadas em frascos de polietileno (previamente lavados com ácido clorídrico a 10%) e submetidos à secagem em liofilizador (marca Liotop); em seguida foram separadas do material vegetal e quarteadas.

Para a determinação dos metais traço por extração de EDTA, a metodologia utilizada seguiu INRA (2010, adaptada). A extração de metais por água régia seguiu a metodologia Embrapa (1999). Já para a digestão total de metais, a metodologia usada foi EPA 3052 (USEPA, 1996), descritas de forma sucinta a seguir.

Para a extração EDTA foi pesado 0,5 g de cada amostra de solo para um tubo de digestão ao qual se adicionou 50 mL da solução de EDTA 0,05 M com pH 7.0. A mistura foi agitada durante 1 hora no agitador mecânico e em seguida centrifugada a 3000 rpm por 10 min. A solução passou por filtração com auxílio de bomba a vácuo e transferida para tubos de 50 mL de polipropileno (INRA,2010, adaptado). A concentração de 0,05 M foi escolhida por esta ter sido considerada a mais adequada para extração de metais que apresentam disponibilidade ao ambiente e por ser utilizada por diversos autores (HADLICH; UCHA, 2013; QUEVAUVILLER, 1997; MANOUCHEHRI, 2006; MELO, 2008; FANGUEIRO, 2002; PELOZATO, 2010; SIMONETE, 2002; MELO, 2006; WALNA;SIEPAK, 2012; HONORATO, 2001; CASALI, 2008; OLIVEIRA, 2008; ARAÚJO, 2005; FÉLIX, 2005; TAVARES, 2009).

Na extração por água régia foi pesado 0,75 g de cada amostra e colocada em tubo de digestão adicionou-se 7 mL da solução água régia (HCl/HNO₃ concentrados - 3:1 v/v), o que, segundo Torres et al. (2008), possibilita identificar os metais disponíveis, (FADIGAS, 2002; SILVA, 2004; SOUZA, 2012; REZENDE, 2009; RANGEL, 2004; ANDRADE, 2009; OLIVEIRA, 2008; HUGEN, 2013; SANTOS, 2007; DURAN 2002).

Para a digestão total de metais traço, transferiu-se 0,25 g de cada amostra para um vaso de teflon ao qual foi adicionado 10 mL da solução triácida HNO₃ a 65% (v/v), 2 mL HCl a 37% (v/v), e 3 mL de HF a 40% (v/v). As amostras foram mantidas em micro-ondas, até total digestão da amostra, em seguida adicionou-se 5 mL H₃BO₃ 4% seguindo a metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996). Logo após, foram transferidas para balões de 50 mL, sendo o volume completado com água ultrapura (AGUIAR, 2007; MIEKELEY, 1994; CAIRES, 2009; BIONDI, 2011; ROBAINA, 2002; SILVA, 2014; SILVEIRA, 2008; PAYE, 2010; PENHA, 2015; TOLEDO, 2012).

Para a determinação dos metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica sequencial com plasma indutivamente acoplado (ICPOES, marca Agilent Technologies 720 series ICPOES, com sistema de nebulização: *seaspray* com câmara de nebulização ciclônica *single pass*. Todas as determinações foram realizadas utilizando-se as seguintes condições de operação: potência de 1.10 kW, gás argônio, vazão do gás plasma 15 L/min, vazão do gás auxiliar 1,5 L/min, vazão do nebulizador 0,70 L/min. Todos os dados dos metais para os três métodos de extração estão no apêndice 2.

Na tabela 5.1 são apresentados os limites de detecção e de quantificação dos metais analisados.

Tabela 5.1 – Condições do equipamento para a determinação dos metais em solos de Jaguaquara, Bahia

Elemento	$\lambda(\text{nm})$ *	LD (mg kg^{-1})**	LQ (mg kg^{-1})***
Pb	220,353	0,08	0,25
Zn	213,857	0,08	0,25
Ni	216,55	0,08	0,25
Cd	228,802	0,125	0,25
Cu	327,395	0,08	0,25
Cr	267,716	0,08	0,25
Fe	234,35	0,08	7,00
Mn	257,61	0,08	0,25

*Comprimento de onda do elemento; **Limite de detecção do elemento; ***Limite de quantificação do elemento.

Quadro 5.1 - Programação do forno de micro-ondas para extração parcial água régia e total dos metais nos solos de Jaguaquara, Bahia

Etapas	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª
Extração parcial					
Tempo (min)	5	1	4	3	0
Potencia (watts)	400	790	320	000	000
Digestão total					
Tempo (min)	3	5	3	10	4
Potencia (watts)	400	790	000	400	000

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 5.1 apresenta os valores médios de metais, segundo os métodos de extração, para os dois horizontes estudados. Apresenta, também, dois testes de diferenciação de médias: um, para verificar se há diferenciação entre as concentrações de cada metal segundo as metodologias utilizadas para extração, e outro para verificar diferenças entre os dois horizontes para cada metal e método de extração, a determinação de Cd para extração por digestão total apresentou problemas, no horizonte Ap, por isso não consta na tabela 5.2.

No horizonte cultivado Ap, para todos os metais, o complexante EDTA extraiu significativamente menos metais que a água régia. Os dois métodos parciais extraíram menos metais que a extração total, exceto para o Fe (cuja diferença entre extração por água régia e total não é significativa).

Tabela 5.2 - Concentrações médias e porcentagem em relação ao total (para extrações EDTA e água régia) de metais traço de solos cultivados (horizontes Ap e B) de Jaguaquara, Bahia. Valores seguidos de letras diferentes, na mesma linha, diferem significativamente ao nível de 95% (teste-T, $p < 0,05$). Para um mesmo método, valores em azul diferem significativamente entre os horizontes Ap e B (teste-T, $p < 0,05$)

Horizonte	Extração EDTA		Extração água régia		Solubilização total concentração
	concentração	%	concentração	%	
Ap					
Fe (g kg ⁻¹)	0,26 ^a	0,58	38,44 ^b	86,14	44,62 ^b
Mn (mg kg ⁻¹)	7,71 ^a	4,11	82,13 ^b	43,61	188,32 ^c
Pb (mg kg ⁻¹)	0,67 ^a	6,94	4,57 ^b	47,35	9,65 ^c
Zn (mg kg ⁻¹)	1,38 ^a	3,38	23,19 ^b	56,82	40,81 ^c
Ni (mg kg ⁻¹)	<LDM ^a	-	4,99 ^b	27,46	18,17 ^c
Cd (mg kg ⁻¹)	43,23 ^a	-	52,34 ^b	-	(não determinado)
Cu (mg kg ⁻¹)	2,16 ^a	9,78	14,13 ^b	63,99	22,08 ^c
Cr (mg kg ⁻¹)	1,54 ^a	1,76	39,47 ^b	45,66	87,03 ^c
Horizonte	Extração EDTA		Extração água régia		Solubilização total concentração
B	concentração	%	concentração	%	
Fe (g kg ⁻¹)	0,23 ^a	0,55	39,29 ^b	94,83	41,43 ^b
Mn (mg kg ⁻¹)	6,52 ^a	2,6	0,15 ^b	0,06	249,14 ^c
Pb (mg kg ⁻¹)	0,52 ^a	7,58	<LDM	-	6,86 ^c
Zn (mg kg ⁻¹)	6,14 ^a	13,28	<LDM	-	46,23 ^c
Ni (mg kg ⁻¹)	0,26 ^a	1,75	<LDM	-	14,82 ^c
Cd (mg kg ⁻¹)	<LDM	-	<LDM	-	<LDM
Cu (mg kg ⁻¹)	0,82 ^a	8,72	<LDM	-	9,40 ^c
Cr (mg kg ⁻¹)	0,42 ^a	0,32	0,15 ^b	0,11	127,63 ^c

Ainda no horizonte Ap foi observado que o Fe, Mn, Pb e Cu extraídos por EDTA, apresentaram correlação significativa positiva, podendo considerar que os quatro metais traço apresentam o mesmo comportamento no solo, possivelmente tenham as mesmas fontes de origem (SILVA, 2001).

Para o Fe, o EDTA extraiu menos de 1% do total, enquanto a água régia extraiu 86%, indicando que a retenção de Fe no solo não está ligada a frações facilmente disponíveis, como a trocável, ou a reações de complexação, mas provavelmente à forte adsorção e/ou formação de óxidos e hidróxidos atacados pelos ácidos da água régia.

Já o Cu foi o elemento que apresentou maior proporção extraída por EDTA (em torno de 9%). O Cu é reconhecido, na literatura, como preferencialmente retido pela matéria orgânica por reações de complexação. Investigações tem revelado que a presença de matéria orgânica pode facilitar a mobilidade e o transporte de metais no solo, agindo como "transportador" através da formação de complexos metalorgânicos solúveis (LI; ZHOU, 2010; LOPES; ABREU, 2000).

Geralmente o Cu é um elemento com pouca mobilidade nos solos, no entanto, os solos ácidos, com baixo teor em matéria orgânica, podem ser uma exceção (ADRIANO, 1986; REIMANN; CARITAT, 1998).

Ainda no horizonte Ap, os demais metais (Mn, Pb, Zn e Cr) tiveram cerca de 2% a 7% de sua quantidade total extraídos por EDTA. A proporção extraída por água régia

permaneceu entre 27% e 44% para Ni, Mn, Cr e Pb, e foi superior a 50% para o Zn e o Cu (57% e 64%, respectivamente).

Já o horizonte B apresenta dados diferenciados do Ap, sendo que a maior parte dos metais extraídos por água régia permaneceu abaixo dos limites de detecção ou apresentou valores médios inferiores ao extraído por EDTA. Isso aponta para um comportamento geoquímico diferente dos metais nos dois horizontes. A exceção se faz para o Fe, que apresenta comportamento semelhante àquele de Ap.

É importante destacar que a prática agrícola incorpora adubos e corretivos no horizonte Ap, propiciando um aumento de pH nesse horizonte (5,92, em comparação com 4,7 em B; pH avaliado em laboratório segundo Embrapa, 1997), o que leva à diminuição da disponibilidade de metais devido à diminuição da acidez. Esses metais em Ap, entretanto, são facilmente extraídos com o uso de ácidos mais fortes, no caso, de água régia, o que não ocorre na extração EDTA realizada com pH 7,0. Assim, a água régia extrai importantes quantidades de metais traço no horizonte Ap, indicando que uma acidificação do solo aumentaria consideravelmente a disponibilidade desses metais nesse horizonte.

Ainda na tabela 5.2 pode-se observar que o Fe apresentou valores próximos para a solubilização total tanto no horizonte Ap (44,62 g Kg⁻¹) quanto no horizonte B (41,43 g kg⁻¹) sugerindo que o Fe faz parte da constituição natural do solo, ou é resultado de processos naturais. Esse comportamento sugere que o Fe seja um elemento normalizador.

Os elementos considerados normalizadores estão presentes na constituição química das litologias regionais, além de possuírem o caráter conservativo, ou seja, são elementos que apresentam concentrações naturais relativamente constantes na matriz litogênica durante os processos intempéricos e de transporte. Ao mesmo tempo não recebem grandes influências de determinadas variáveis como, oxidação-redução, decaimento radioativo, fracionamento isotópico, trocas atmosféricas e dos processos diagenéticos (SCHIFF; WEISBERG, 1999).

As tabelas 5.3 e 5.4 apresentam dados de correlação entre os métodos, para os horizontes Ap e B, respectivamente. A partir dessas tabelas é possível verificar se há correlações entre os métodos, para cada metal, ou entre os metais extraídos por cada método.

No horizonte Ap, apesar de significativos estatisticamente (para $p < 0,05$), os valores de correlação permanecem abaixo de 0,5, indicando baixas correlações. Os valores mais elevados indicam que, para o Pb e o Fe, a extração por água régia é fortemente correlacionada com a extração total.

Em se tratando do Pb, este também apresenta forte correlação entre as extrações EDTA e água régia, mostrando que não há necessidade de realizar as duas extrações parciais para avaliar locais de presença desse metal.

No que tange a extração total, nota-se que os metais Fe, Mn, Pb e Zn, e também o Cu, estão correlacionados entre si, indicando comportamento ou distribuição semelhante. O mesmo ocorre para a extração EDTA. Portanto, para esses metais, a extração EDTA pode ser indicativa de locais onde também ocorrem maiores concentrações totais desses elementos. Possivelmente esses metais traço tenham as mesmas fontes de origem. Outros estudos apontam este comportamento do Cu com relação ao Zn e Pb (SILVA, 2001).

Tabela 5.3 - Correlação de Pearson ($p < 0,05$) para os metais segundo os métodos de extração EDTA (E), água régia (A) e digestão total (T), horizonte Ap (0-20 cm)

Horizonte Ap	FeE	MnE	PbE	ZnE	CuE	CrE	FeA	MnA	PbA	ZnA	NiA	CuA	CrT	FeT	MnT	PbT	ZnT	NiT	CuT	CrT
FeE	1	0,49	0,44	0,10	0,09	-0,03	0,09	-0,28	0,23	-0,26	-0,12	-0,01	0,05	0,08	0,37	0,39	-0,04	-0,00	0,04	0,11
MnE	0,49	1	0,42	0,34	0,55	-0,1	-0,14	0,12	0,17	-0,03	-0,39	0,16	-0,05	-0,15	0,43	0,13	-0,02	0,27	0,11	-0,07
PbE	0,44	0,42	1	0,34	0,45	0,11	0,29	-0,45	0,61	-0,06	-0,11	0,39	0,16	0,27	0,48	0,56	0,21	-0,08	0,32	0,11
ZnE	0,1	0,34	0,34	1	0,48	-0,07	-0,13	-0,21	0,11	0,23	-0,24	0,36	0,1	-0,37	-0,09	-0,18	-0,31	-0,33	-0,1	-0,17
CuE	0,09	0,55	0,45	0,48	1	-0,08	-0,29	-0,1	0,1	0,17	-0,28	0,43	-0,03	-0,37	0,17	-0,06	-0,1	-0,08	0,17	-0,22
CrE	-0,03	-0,1	0,11	-0,07	-0,08	1	0,31	-0,04	0,21	-0,06	0,5	0,24	0,11	0,33	0,24	0,41	0,49	-0,11	0,02	-0,11
FeA	0,09	-0,14	0,29	-0,13	-0,29	0,31	1	0,16	0,57	0,33	0,49	0,39	0,56	0,91	0,39	0,72	0,5	-0,02	0,18	0,46
MnA	-0,28	0,12	-0,45	-0,21	-0,1	-0,04	0,16	1	-0,27	0,6	0,3	0,07	0,07	0,21	0,12	-0,12	0,26	0,38	0,13	0,17
PbA	0,23	0,17	0,61	0,11	0,1	0,21	0,57	-0,27	1	0,22	-0,22	0,36	-0,05	0,49	0,55	0,82	0,57	-0,18	0,15	-0,17
ZnA	-0,26	-0,03	-0,06	0,23	0,17	-0,06	0,33	0,6	0,22	1	0,16	0,44	0,1	0,17	0,07	0,09	0,27	-0,01	0,09	-0,09
NiA	-0,12	-0,39	-0,11	-0,24	-0,28	0,50	0,49	0,3	-0,22	0,16	1	0,01	0,58	0,49	-0,07	0,08	0,13	0,05	-0,02	0,5
CuA	-0,01	0,16	0,39	0,36	0,43	0,24	0,39	0,07	0,36	0,44	0,01	1	0,39	0,24	0,35	0,36	0,32	0	0,36	0,12
CrA	0,05	-0,05	0,16	0,1	-0,03	0,11	0,56	0,07	-0,05	0,1	0,58	0,39	1	0,4	0,06	0,07	-0,1	0,16	0,16	0,8
FeT	0,08	-0,15	0,27	-0,37	-0,37	0,33	0,91	0,21	0,49	0,17	0,49	0,24	0,4	1	0,52	0,76	0,67	0,1	0,38	0,52
MnT	0,37	0,43	0,48	-0,09	0,17	0,24	0,39	0,12	0,55	0,07	-0,07	0,35	0,06	0,52	1	0,72	0,76	0,06	0,61	0,22
PbT	0,39	0,13	0,56	-0,18	-0,06	0,41	0,72	-0,12	0,82	0,09	0,08	0,36	0,07	0,76	0,72	1	0,72	-0,02	0,33	0,08
ZnT	-0,04	-0,02	0,21	-0,31	-0,1	0,49	0,5	0,26	0,57	0,27	0,13	0,32	-0,1	0,67	0,76	0,72	1	-0,06	0,49	0,04
NiT	-0,00	0,27	-0,08	-0,33	-0,08	-0,11	-0,02	0,38	-0,18	-0,01	0,05	0	0,16	0,1	0,06	-0,02	-0,06	1	0,21	0,29
CuT	0,04	0,11	0,32	-0,1	0,17	0,02	0,18	0,13	0,15	0,09	-0,02	0,36	0,16	0,38	0,61	0,33	0,49	0,21	1	0,43
CrT	0,11	-0,07	0,11	-0,17	-0,22	-0,11	0,46	0,17	-0,17	-0,09	0,5	0,12	0,8	0,52	0,22	0,08	0,04	0,29	0,43	1

Tabela 5.4 - Correlação de Pearson ($p < 0,05$) para os metais segundo os métodos de extração EDTA (E), água régia (A) e digestão total (T), horizonte B (20-40 cm)

Horizonte B	FeE	MnE	PbE	ZnE	NiE	CuE	CrE	FeA	MnA	CrA	FeT	MnT	PbT	ZnT	NiT	CuT	CrT
FeE	1	0,21	0,26	0,07	0,13	0,22	0,51	0,49	0,20	0,35	0,09	0,48	0,32	0,21	0,16	0,47	0,11
MnE	0,21	1	0,25	0,30	0,42	0,89	-0,10	-0,17	0,66	-0,16	0,22	0,59	0,50	0,21	0,32	0,44	0,01
PbE	0,26	0,25	1	0,30	0,11	0,23	-0,11	0,05	0,41	-0,16	0,14	0,55	0,63	0,45	-0,05	0,14	-0,14
ZnE	0,07	0,30	0,30	1	0,00	0,12	0,11	0,03	0,06	-0,10	0,09	0,25	0,24	0,11	0,34	0,03	0,11
NiE	0,13	0,42	0,11	0,00	1	0,35	0,39	0,13	0,17	0,37	0,18	0,42	0,28	-0,05	0,21	0,11	0,10
CuE	0,22	0,89	0,23	0,12	0,35	1	-0,11	-0,20	0,70	-0,15	0,27	0,54	0,46	0,32	0,16	0,44	-0,06
CrE	0,51	-0,10	-0,11	0,11	0,39	-0,11	1	0,53	-0,25	0,85	0,00	0,09	-0,02	-0,29	0,34	0,16	0,33
FeA	0,49	-0,17	0,05	0,03	0,13	-0,20	0,53	1	-0,24	0,61	0,11	0,31	0,09	0,05	0,14	0,38	0,33
MnA	0,20	0,66	0,41	0,06	0,17	0,70	-0,25	-0,24	1	-0,24	0,29	0,45	0,43	0,43	0,02	0,34	-0,12
CrA	0,35	-0,16	-0,16	-0,10	0,37	-0,15	0,85	0,61	-0,24	1	0,26	0,06	0,10	-0,21	0,40	0,32	0,61
FeT	0,09	0,22	0,14	0,09	0,18	0,27	0,00	0,11	0,29	0,26	1	0,45	0,57	0,68	0,46	0,38	0,61
MnT	0,48	0,59	0,55	0,25	0,42	0,54	0,09	0,31	0,45	0,06	0,45	1	0,70	0,65	0,23	0,37	0,05
PbT	0,32	0,50	0,63	0,24	0,28	0,46	-0,02	0,09	0,43	0,10	0,57	0,70	1	0,56	0,19	0,33	0,22
ZnT	0,21	0,21	0,45	0,11	-0,05	0,32	-0,29	0,05	0,43	-0,21	0,68	0,65	0,56	1	0,02	0,18	-0,03
NiT	0,16	0,32	-0,05	0,34	0,21	0,16	0,34	0,14	0,02	0,40	0,46	0,23	0,19	0,02	1	0,54	0,74
CuT	0,47	0,44	0,14	0,03	0,11	0,44	0,16	0,38	0,34	0,32	0,38	0,37	0,33	0,18	0,54	1	0,57
CrT	0,11	0,01	-0,14	0,11	0,10	-0,06	0,33	0,33	-0,12	0,61	0,61	0,05	0,22	-0,03	0,74	0,57	1

O Zn EDTA apresentou correlação significativa com o Cu (EDTA e água régia). A disponibilidade do Zn é muito influenciada pelo pH. Segundo Moraghan e Mascagni Júnior (1991), acima de pH 5,5 ocorre a adsorção do Zn pelos óxidos de Al, Fe e Mn. As correlações observadas entre o Zn e o Cu podem ser atribuídas ao processo de adsorção ativa destes elementos no solo, no qual há competição pelo mesmo sítio carregador entre estes (MALAVOLTA, 1997). A dinâmica dos metais no solo depende das condições do meio entre a solução e as partículas do solo. A mobilidade do Zn é elevada sob condições de oxidação em meio ácido e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são o pH e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica (REIMANN; CARITAT, 1998).

Geralmente o Cu é um elemento com pouca mobilidade nos solos, no entanto, os solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica podem ser uma exceção. Assim, podemos verificar que a mobilidade do cobre é média sob condições de oxidação, elevada em meio ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor (ADRIANO, 1986; REIMANN; CARITAT, 1998).

A mobilidade do Fe é muito baixa sob condições de oxidação e baixa em ambiente ácido, neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas para sua mobilidade são a oxidação e o aumento de pH, pois ocorre a precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos de Fe, co-precipitando muitos outros metais (REIMANN; CARITAT, 1998).

O Pb encontra-se em solos não contaminados em concentrações inferiores a 20 mg kg⁻¹, e muitas das concentrações elevadas citadas em determinadas áreas são consequência das atividades antropogênicas, acumuladas ao longo dos anos. A mobilidade do Pb é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a adsorção pelos óxidos de Fe-Mn, pela matéria orgânica, e o aumento de pH (ALLOWAY, 1995).

Em relação ao horizonte B (tabela 5.4), as correlações também apresentaram valores baixos, mesmo que significativos.

Nota-se que, em se tratando das extrações totais, os metais Fe, Mn, Pb e Zn também apresentam comportamento semelhante, como no horizonte Ap. Os metais Cu, Cr e Ni também apresentam correlações elevadas entre si, o que não acontece em Ap.

A forma do Pb no solo pode variar grandemente em função do tipo de solo. Os principais sítios de adsorção de Pb em solos são os óxidos de Fe e Mn e a retenção de Pb nesses óxidos é estritamente não específica (quimissorção) resultando na formação de complexos de esfera interna. Isso faz com que esse elemento tenha baixo potencial de remobilização, uma vez que as reações de quimissorção são menos reversíveis que as de

troca catiônica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2000; SHEPPARD; THIBAUT, 1992; PIERANGELI et al., 2001). Isso explica porque o Pb é pouco extraído por EDTA, quando comparado com a concentração total. A extração por água régia, entretanto, acidifica o meio, e os metais associados a óxidos e hidróxidos podem ser liberados, sobretudo no que se refere ao Fe, haja vista que em torno de 90% do Fe total é extraído por água régia (tabela 5.2). É importante também destacar que Fe total e Mn total se correlacionam ($r=0,52$), indicando a solubilização também de óxidos e hidróxidos de Mn na digestão total.

O Cu EDTA correlacionou-se com Mn (EDTA e água régia). O Cu interage quimicamente com componentes minerais e orgânicos do solo, podendo formar precipitados com alguns ânions, como sulfatos, carbonatos e hidróxidos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). É considerado o mais imóvel dos metais traço, sendo fortemente fixado pela matéria orgânica e por óxidos de Mn (ADRIANO, 1986).

O Ni EDTA correlacionou com Mn (EDTA e total), Cu (EDTA), Cr (EDTA e água régia). A sorção do Ni em óxidos de Fe e Mn é especialmente dependente do pH, provavelmente porque a forma $NiOH^+$ é preferencialmente adsorvida e também porque a carga de superfície dos sorventes é afetada pelo pH (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). O Ni pode ser muito móvel em solos com alta capacidade de complexação (rico em matéria orgânica ou solo poluído). Nos solos, a alta correlação positiva foi observada entre Ni, Cr, Cu e Mn, indicando que esses metais podem ser oriundos de mesma fonte.

O Cr EDTA apresentou correlação com Mn (EDTA) e Fe e Cr (água régia). O comportamento do Cr no solo é governado pelo pH, pelos teores de matéria orgânica e de fosfatos de Fe, Mn e Al (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). O seu comportamento pode ser modificado pela formação de complexos orgânicos com o metal. Fe (água régia) correlacionou com Cr (EDTA e água régia). O Fe e Mn são conhecidos por formar oxi-hidróxidos em condições óxidas, favorecendo a adsorção de Cr na superfície desses óxidos. Porém esses metais podem ser potencialmente remobilizados em condições redutoras, em consequência da dissolução dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn (COOPER; MORSE, 1998).

O Mn (EDTA e água régia) apresentou alta correlação com Mn e Cu (EDTA). Esse comportamento pode ser atribuído aos óxidos de Mn que tem papel controlador na adsorção de Cu. Essa afinidade esta também relatada por Ross (1994) em relação à adsorção de metais pelos óxidos de Mn, na seguinte sequência: $Cu > Mn = Co > Zn > Ni$ (PIERANGELI, 2007).

O Cr água régia possui correlação significativa com o Cr (EDTA) e Fe (água régia). Cr e Fe apresentam comportamento similar (HATJE, 2003).

A tabela 5.4 apresenta outras correlações entre os metais traço e os diferentes tipos de extrações, que não foram discutidos por considerar correlações relativamente baixas quando se compara os valores das altas correlações encontradas na pesquisa.

Finalmente, comparando os diferentes horizontes, nota-se que há diferença significativa (valores em azul, tabela 5.2) para diversos metais nas diferentes extrações. Para extração EDTA, diferem Zn, Ni, Cd, Cu e Cr. Para a extração água régia, diferem os mesmos, acrescidos de Mn e Pb. Para a digestão total, diferem Mn, Cu e Cr (sendo que o Cd não foi determinado para o horizonte Ap).

Inicialmente isso mostra que, para diferenciar horizontes, considerando que um deles sofre ação antrópica direta (com correção, fertilização e aplicação de agrotóxicos), é interessante o uso de extração com água régia, pois esta diferenciou um maior número de metais. Entretanto, dificilmente todos os metais extraídos por água régia apresentam realmente uma possibilidade de disponibilização nos solos estudados, pois a água régia é uma extração em meio ácido, não atingido no ambiente. Nesse sentido, considera-se que o método de extração por EDTA é o mais adequado por se tratar de um complexante que extrai os metais em pH 7,0.

Comparando os valores de concentração de metais dos três métodos apresentados na tabela 5.2 e comparando-os com os valores orientadores segundo a CETESB (2014) (tabela 5.5) os valores para o Pb, Zn e Cu estão abaixo dos valores de referência (VQR) para os dois horizontes analisados.

Os valores médios encontrados no método de extração de metais por digestão total para o Ni foram 18,1 mg kg⁻¹ para Ap e 14,8 mg kg⁻¹ para o horizonte B, e estão acima do VQR (13 mg kg⁻¹) e abaixo do valor de investigação (VI) para solos agrícolas (que é de 190 mg kg⁻¹).

Os valores de Cd no horizonte Ap, para os três métodos de extração, apresentaram valores acima do VQR e do VI agrícola que é de 3,6 mg kg⁻¹.

O Cr, para o método de digestão total nos dois horizontes, apresentaram valores médios acima do VQR; entretanto, estes valores ainda encontram-se abaixo dos valores de VI agrícola.

Tabela 5.5 - Valores orientadores para solo no estado de São Paulo

Elemento	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)				
	VQR	VP	VI Agrícola	VAp	VB
Cd	<0,5	1,3	3,6	-	<LDM
Cu	35	60	760	22,08	9,4
Cr	40	75	150	87,03	127,63
Pb	17	72	150	9,65	6,86
Ni	13	30	190	18,17	14,82
Zn	60	86	1900	40,81	46,23
Fe	-	-	-	44,62	41,43
Mn	-	-	-	-	-

Fonte: CETESB, 2014 (a= adotado valor limite de 1% do peso seco do solo (10.000 mg kg⁻¹) / adaptada). VQR = valor de qualidade de referência; VP = valor de prevenção; VI = valor de investigação; VAp= valor encontrado para horizonte Ap; VB= valor encontrado para horizonte B.

5.4 CONCLUSÕES

Considerando que no horizonte superficial de solos cultivados (Ap) ocorre adubação e correção do solo, mantendo o pH elevado, a extração EDTA reflete a pouca disponibilidade de metais devido a essas correções do solo. Já a extração por água régia parece superestimar a disponibilidade de metais, pois se trata do uso de ácidos fortes sob condições de altas temperaturas, condições distantes do ambiente natural.

O Fe apresentou comportamento similar tanto no horizonte Ap quanto no horizonte B, quando trata-se de solubilização total, sugerindo que este elemento seja normalizador.

Já no horizonte B, a água régia extraiu menos metais (passíveis de quantificação para os limites de detecção utilizados) que o EDTA, mesmo sob condições não agressivas de acidez e temperatura.

Portanto, o EDTA é mais indicado para solos agrícolas, tanto para o horizonte cultivado (Ap) quanto o subjacente (B).

Quanto à concentração dos metais, o Fe apresentou comportamento semelhante nos dois horizontes, independente, portanto, de práticas agrícolas.

O Cd apresentou, nos três métodos de extração para a horizonte Ap, onde há nítida acumulação desse elemento, valores acima do valor de investigação para solos agrícolas (segundo CETESB, 2014).

Destaca-se a necessidade de estudo de valores de referência para solos no estado da Bahia.

6 CONCLUSÕES GERAIS

O objetivo deste trabalho foi determinar metais traço em solos de agricultura intensiva no município de Jaguaquara, Bahia. Para tanto, foram comparadas concentrações de metais em dois horizontes, nos mesmos pontos amostrais: horizonte Ap, lavrado, ou seja, alterado diretamente pela ação antrópica (cerca de 0 a 20 cm de profundidade), e horizonte B, subjacente ao Ap (aproximadamente 20-40 cm de profundidade). Foram analisados os metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn através de extrações parciais (EDTA e água régia) e por digestão total das amostras.

As adubações fosfatadas, por conterem frações residuais de metais traço em sua composição aumentam a concentração de Cd no solo.

Para os diversos elementos estudados, diferenças encontradas entre os horizontes refletem ora a nítido acúmulo devido ao uso de fertilizantes, como é o caso da adição de Cd por adubos fosfatados; ora uma maior concentração no horizonte B devido à não adição ou baixa adição de metais no horizonte A (como é o caso do Ni) ou devido à lixiviação (como é o caso do K); ora devido à imobilização de metal decorrente do aumento de pH (correção do solo) no horizonte Ap, conforme ocorre com o Al. Outros parâmetros determinados não apresentaram diferenças entre os horizontes: o N devido à sua mobilidade de Ap para B, assim como o Ca e o Mg.

Houve diferença significativa entre os métodos de extração de EDTA, extração de água régia e digestão total para determinação dos metais. Em princípio, o EDTA extrai os metais mais facilmente disponíveis; a água régia extrai, além desses, os metais com menor disponibilidade e a digestão total extraiu todos os metais, disponíveis ou não no ambiente.

Para o horizonte Ap a extração por água régia apresentou uma maior porcentagem de recuperação comparando-se com os teores extraídos por digestão total. Para o horizonte B, o EDTA mostrou-se mais eficaz já que os metais Pb, Zn, Cd e Cu apresentaram valores abaixo do limite de detecção.

A comparação desses métodos levou à indicação do método de extração pelo complexante EDTA como o mais adequado para avaliar as concentrações de metais disponíveis no ambiente.

As quantidades de Fe das digestões parciais (EDTA e água régia) tiveram uma distribuição semelhante e também uma similaridade de comportamento com o Fe extraído por digestão total. Isso não ocorre para os outros elementos.

Enfim, a atividade agrícola intensiva altera diversos parâmetros no horizonte superficial do solo, devendo as concentrações de metais traço, especialmente, serem monitoradas para evitar a poluição do solo.

REFERENCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich – 3. **Bragantia**, Campinas, v. 57, p. 185 – 192, 1998.
- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In_____: ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E.G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, p. 644 – 692, 2002.
- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304 - 323, 2007.
- ALCARDE, J.A.; RODELLA, A.A. Qualidade e legislação de fertilizantes e corretivos. In_____: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A. S.; ALVARES V., V.H. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 291-334, 2003
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. **Tópicos em Ciências do Solo**, v. 4, p. 1-42, 2005.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum**, Agronomy, v.27, n.4, p.729-737, 2005.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.
- ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Anuário Estatístico do setor de fertilizantes – 2012**. São Paulo, 2013. 176 p.
- ARAÚJO, J. B. S.; PINTO FILHO, J. L. O. Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró-RN. **Revista Verde**, v. 5, n. 2, p. 80-94, 2010.
- ASMUS, C.I.R.F.; ALONZO, H.G.A.; PALÁCIOS, M.; SILVA, A.P.; FILHOTE, M.I.F.; BUOSI, D.; CÂMARA, V.M. Avaliação de risco à saúde humana por resíduos de pesticidas organoclorados em Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 24, n.4, p.755-766, 2008.
- BAHIA. Secretaria das Minas e Energia. Coordenação da Produção Mineral. **Mapa geológico do Estado da Bahia**. Salvador, 1978. Escala 1:1.000.000.
- BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Centro de Planejamento da Bahia. **Mapa geomorfológico: estado da Bahia**. Salvador, 1980. Escala 1:1.000.000.
- BARROW, N. J.; BOLLAND, M. D. A.; ALLEN, D. G. Effect of previous additions of superphosphate on sorption of phosphate. **Australian Journal of Soil Research**, Oxford, v 36, p. 359-372, 1998.

BELO, A; PÉRCIO, S. Q.; PLETSCHE, A.L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 613-617, 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.

BISINOTI, M.C.; YABE, M.J.S.; GIMENEZ, S.M.N. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da bacia hidrográfica da cidade de Londrina – PR. **Revista Analytica**. v. 8, 22-27, 2004.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I – Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p. 557 – 568, 2004.

BORTOLUZZI, E.C. Caracterização quali-quantitativa de sedimento fluvial oriundo da microbacia hidrográfica fumageira de Agudo, Rio Grande do Sul Brasil. Brasília: Bortoluzzi, E.C., 2004. 75p. Relatório Técnico CNPq.

BRADY, N. C.; WEIL, R.R. **Elementos da Natureza e propriedades dos solos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 898p.

BRADY, N. C; WEIL . R.R. **Elementos da Natureza e propriedades dos solos**. 13. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2013. 716p.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009.

BURT, R.; WILSON, M.A.; MAYS, M.D.; LEE, C.W. Major and trace elements of selected pedons in the USA. J. **Environmental Quality**. v. 32, p. 2109-2121, 2003.

CAIRES, S.M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsidio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 2009. 304 f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) –Programa de Pós Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.

CAMARGO, O.A. **Uma visão política sobre contaminação de solos com metais pesados**. 2007. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2007_3/contaminacao/index.htm>. Acesso em: 03 fev 2016.

CAMARGO, O.A; ALLEONI, L.R.F; CASAGRANDE J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In_____. FERREIRA, M.E. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, p. 89-125, 2001.

CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais** v. 6, n. 3, p.547 – 565, 2010.

CAMPOS, N. M. **Disponibilidade de metais-traço em solos submetidos à agricultura intensiva em Jaguaquara, Bahia**. 2014. 92 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2014.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. **Community Soil Science and Plants Analysis**. v. 34, p.547-557, 2003.

CASARTELLI, E.A.; MIEKELEY, N. Determination of thorium and light rare-earth elements in soil water and its humic fraction by ICP-MS and on-line coupled size exclusion chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 377, p.58-64, 2003.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **195/2005**. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. São Paulo, 2014. 4 p.

CHEN, Z.S. Metal contamination of foods, soils, rice plants and surface waters in Asia. In_____. ADRIANO, D.C. **Biogeochemistry of trace metals**. Lewis Publishers, p. 85-108, 1992.

CHESWORTH, W. Geochemistry of micronutrients. In_____: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M; WELCH, R.M. **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison, Soil Science Society of America, p.1-30, 1991.

CHIEN, S.H.; HAMMOND, L.L. Agronomic effectiveness of acidulated phosphate rock as influenced by soil, phosphorus fixing capacity. **Plant and Soil**. Dorchechet. v.120. p.159-169, 1989.

COOPER, D. C.; MORSE, J. W., J. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. **Environmental Science Technology**. v. 32, p.1076- 1078, fev. 1998.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A.; SELBACH, P.A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In_____: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 2 ed. Porto Alegre, 290p, 2004.

CRUZ, S.C.P.; LEAL, A.B.M.; DAMASCENO, G.C.; PALMEIRA, D.S. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Folha SD.24-V-D-V Jaguaquara. Salvador, 2009. Escala 1:100.000.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p. 1319 – 1328, 2008.

DE MARIA, I.C.; NnABUDE, P.C.; CASTRO, O.M. Long-term tillage and crop rotation effects on soil chemical proprieties of a Rholic Ferrasol in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 51, p. 71-79, 1999.

DORAN, J.W.; PARKING, T.B. Defining and assessing soil quality. In_____. DORAN, J. W.; COLEMAN, D. C.; BEZDOCEK, D. F.; STEWART, B. A. Defining soil quality for a sustainable environment. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 35, p.3-22, 1994.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. Recife, Pernambucano: Embrapa/CNPS, 1997.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. Brasília, DF: Embrapa/CERNAGEN, 2009.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS L. H. C.; Freixo, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, p.151-159, 2002.

FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C.; JONES, C. A. **Growth and mineral nutrition of field crops**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1997. 624 p.

FANGUEIRO, D.; BERMOND, A.; SANTOS, E.; CARAPUÇA, H.; DUARTE, A. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: Search for optimal experimental conditions. **Analytica Chimica Acta**, v. 459 p. 245-256, 2002.

FERNANDES, R.B.A.; LUZ, W.V.; FONTES, M.P.F.; FONTES, L.E.F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, n.1, p.81-93, 2007.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.5, p.659-667, 2002.

FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p.533- 542, 1999.

FRANZLUEBBERS, A.J.; HONS, F.M. Soil-profile distribution of primary and secondary plant-available nutrients under conventional and no tillage. **Soil Tillage Research**, v.39, p. 229-239, 1996.

GLIESSMAN, S. R. **Agroecologia: processos ecológicos em agricultura sustentável**. Porto Alegre, Universidade/UFRGS, 2000, 653 p.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo em soja cultivada em Latossolo Vermelho Escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; NAVA, I. A.; STREY, L. Phytoavailability of toxic heavy metals and productivity in wheat cultivated under residual effect of fertilization in soybean culture. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 220, p. 205-211, 2011.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de Cádmio, Chumbo e Cromo, em soja cultivada em argilossolo vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Ciências Agrárias**, v. 3, n. 1-2, p. 19-23, 2002.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In_____. TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v. 4. p. 345-390 2005.

GUILHERME, L.R.G. M.J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. Extração EDTA e fracionamento sequencial de cobre e de zinco em solos adubados com dejetos de suínos e fertilizantes minerais. **Cadernos de Geociências**, v. 10, n. 1, p.45-52, 2013.

HADLICH, G.M.; CELINO, J.J.; UCHA, J.M.; SANTIAGO, J.S. Geoquímica de metais traços em apicuns (planícies hipersalinas) do Campo de produção de petróleo Dom João, São Francisco do Conde, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 11. Atibaia. **Anais...** Sociedade Brasileira de Geoquímica, v. 1, p.1-3. 2007. CD-ROM.

HARTER, R.D. Criteria and recommendations for land application of sludges in the Northeast. **Soil Science Society of America Journal**, v. 49, n. 1, p. 223-228, 1983.

HATJE, V.; PAYNEB, T.E.; HILLB, D. M.; MCORISTB, G.; BIRCHA, G.F.; SZYMCZAK, R. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. **Environment International**. v. 29, p. 619– 629. 2003.

HUISMAN, D.J.F.J.H.; VERMEULEN, J.; BAKER, A.; VELDKAMP, S.B.; KROONENBERG, G.T.H.; KLAVER. A. Geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. **Journal Geochemical**. v. 59, p. 163-174, 1997.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 23/01/2016.

IBGE. **Área territorial brasileira**: consulta por município. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/areaterritorial/area.php?nome=Jaguaquara&codigo=&submit.x=42&submit.y=14>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

IBGE. **Estimativas das populações residentes, 2008**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2008>>. Acesso em: 16 dez. 2015.

INRA - INSTITUTE NATIONALE DE RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA). Laboratoire d'Analyses des Sols d'Arras. **SOL-1704 – extraction à l'EDTA, méthode BCR**. Arras: INRA, 2011. Disponível em: <http://www5.lille.inra.fr/las/methodes_d_analyse/Sols/17_elements_traces_extractibles/sol_1704_extraction_a_l_edta_methode_bcr>. Acesso em: 10 jan. 2014.

INMET –INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em: www.inmet.gov.br < <http://www.inmet.gov.br/portal/2016>>. Acesso em: 19 abril 2016.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III. **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

JEFFREY, B. R.; HUDSON, G. A flexible methodology for the characterisation of soil: a case study of the heavy metal status of a site at Dornach. **Science Total Environmental**, v. 264, p.153-162, 2001.

JESUS, H.C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES. **Química Nova**, v. 27, p.378, 2004.

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, p. 123-135, 2006.

LACERDA, L.D.; SOLOMON, W. Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb, **Springer Verlag**, Berlin, p. 146, 1998.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos. Fundamentos. In: **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, v.3, p.335-400, 2003.

LEPSCH, I. F. Influência do cultivo de Eucalyptus e Pinus nas propriedades químicas de solos sob cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 4, n. 2, p. 103 - 107, 1980.

LI, X.D.; BARRY, J.; RAMSEY, M.H.; THORNTON, I. Sequential extraction of soils for multilements analysis by ICP-AES. **Chemical Geology**, v.124, p. 127 199, 1995.

LI, Z.; ZHOU, L. Cadmium transport mediated by soil colloid and dissolved organic matter: A field study. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, n.1, p.106–115, 2010.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; SÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. Especificação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) Pelo Método Tessier. **Química Nova**, v. 24, p. 734, 2001.

LINDASAY, W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrientes in soil. In_____: **Micronutrientes in agriculture**. Madson. **Soil Science Society of America**, chap. 3, p. 41-57, 1979.

LINS, M.; BRAMORSKI, J.; PINHEIRO, A.; BREUCKMANN, H. Influência da cobertura do solo e do comprimento da vertente no transporte de sedimentos. In_____: PAIVA, E.M.C.D.; PAIVA, J.B.D. Caracterização quali-quantitativa da produção de sedimentos. Santa Maria: ABRH/UFSM, 2001. cap.1, p.11-23.

LOPES, A. S.; ABREU, C. A. **Micronutrientes na agricultura brasileira: evolução histórica e futura**. **Revista Brasileira de Ciência e Solo**, n. 1, p. 265-271, 2000.

MAFRA, A.L.; SILVA, E.F.; COOPER, M.; DEMATTÊ, J.L.I. Pedogênese de uma sequência de solos desenvolvidos de arenito na região de Piracicaba (SP). **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 25, p. 355-369, 2008.

MALAVOLTA, E; MORAES, M.F; Sobre a sugestão dos metais pesados e tóxicos em fertilizantes e sobre a Portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 114, p. 10-14, 2006.

MANN, A. W. **Strong versus weak digestions: ligand-based soil extraction geochemistry**. **Geochemistry: Exploration, Environment Analysis**, v. 10, p. 17-26, 2010.

MANOUCHEHRI, N.; BESANCON, S.; BERMOND, A. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. **Analytica Chimica Acta**, v.559, p.105-112, 2006.

MARIANO, A. H. **Hidrogeologia**: alto da bacia hidrográfica do Rio Jequiriçá. 2005. 72 f. Monografia (Graduação em Geografia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2005.

MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G.; CURTI, N. & MERTZMAN S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 121, p.31-43, 2004.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. R. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, p.379, 1996.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1994, 406 p,

MELO, E. de A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G.; LEAL, F. L. L.; CAETANO, A. C. da S., NASCIMENTO, R. J. Capacidade antioxidante de hortaliças usualmente consumidas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 639-644, 2006.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q.; SILVA, A. S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação como o solo. **Ciência Agropecuária**, v. 32, n.3, p. 776 – 784. 2008.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. **Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para sobrevivência futura. Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre, v. 3, n. 4, 2002.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr. A. C.; SCHWANTES, D.; NAVA I. A.; STREY, L.; COELHO, G. F. Availability of heavy metals (Cd, Pb and Cr) in agriculture from commercial fertilizers. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, p. 537-544, 2013.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, v. 33, p. 134-139, 1988.

OLALDE, A. R. **Dinâmicas Rurais Territoriais no Vale de Jiquiriçá, Bahia, Brasil: Resultados da 1ª fase de pesquisa**. Universidade Federal da Bahia/Projeto Geografar, 2009.

OLALDE, A. R.; J.; SOUZA, V. S. R.; OLIVEIRA, A. S. de. **Dinâmicas rurais territoriais no vale de Jiquiriçá, Bahia, Brasil: Resultados da 1ª fase de pesquisa**. Universidade Federal da Bahia/Projeto Geografar, 2009.

OLIVEIRA, A. B.; NASCIMENTO, C.W.A. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 30, p.99-110, 2006.

OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M.; QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Brazilian Journal Aquatic Science Technologic**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. Metais pesados em solos de uma topolitossequencia do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciências Solo**, v. 28, p. 785-796, 2004.

PENHA, H. G. V. **Impacto ambiental de elementos-traço em solos adubados com fertilizantes fosfatados e lodo de esgoto em longo prazo**. 2015. 99 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2015.

PIERANGELI, M. A. P.; EGUCHI, E. S.; RUPPIN, R. F.; VIEIRA, F. V.; COSTA, R. B. F. Teores de As, Pb, Cd e Hg e fertilidade de solos da região do Vale do Alto Guaporé, sudoeste do estado de Mato Grosso. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 1, p. 59-67, 2009.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. R. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 279-288. 2001.

PLASSARD, F.T.; WINIARSKI, M. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 42, p. 99–111, 2000.

QUEVAUVILLER, P.H.; RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; URE, A.; MUNTAU, H. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. **Science Environnemental**. v. 205, p. 223–234, 1997.

RAIJ, B. V. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. **Bragantia**, Campinas, v. 28, n. 8, p. 85–112. 1969.

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

REINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J.; LUPATINI, G.C.; SANTOS, E.J.S. Modificações em atributos químicos de solos arenoso sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 22, p. 713-722, 1998.

RHEINHEIMER, D. S. **Dinâmica do fósforo em sistemas de manejo de solos**. 2000. 210 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 151-160, 2001.

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E. Fósforo da biomassa microbiana em solos sob diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 589-597, 2000.

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E.; KAMINSKI, J.; GATIBONI, L. C. Dessorção de fósforo em sistemas de manejo de solo avaliado por extrações sucessivas com resina trocadora de ânions. **Ciência Rural**, Santa Maria. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/129060>> Acesso em: 31 jan. 2016

RHEINHEIMER, D.S.; GONÇALVEZ, C.S.; PELLEGRINI, J.B.R. Impacto das atividades agropecuárias na qualidade da água. **Ciência & Ambiente**, Santa Maria, v.27, n.2, p.85-96, 2003.

SÁ, J.C.M. Manejo da fertilidade do solo no sistema plantio direto. In_____. SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; LOPES, A.S. Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas. Lavras, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p.267-321, 1999.

SÁ, J.C.M. Reciclagem de nutrientes dos resíduos culturais, e estratégia de fertilização para a produção de grãos no sistema plantio direto. In: **1 SEMINÁRIO SOBRE O SISTEMA**

PLANTIO DIRETO NA UFV, Viçosa, 1998. Resumo das palestras. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. p.19-61, 1998.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.

SANTANA, G.P. **Elemento-traço ou metal pesado**. Disponível em: http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html. Acesso em: 26 ago. 2015

SANTOS, G. C. G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico**. 2005, 167 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Programa de Pós Graduação em Agronomia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piaracicaba, 2005.

SCHIFF, K.C.; WEISBERG, S.B. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. **Marine Environmental Research**, vol. 48, p. 161-176, 1999.

SCHUMACHER, M. V.; COPETI, L.; VOGEL, H. L. M.; DAL ROSS, G. P. Biomassa e distribuição de nutrientes em um povoamento de *Pinus taeda* l. em Cambará do Sul-RS. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL, 1. 2002. Viçosa, MG. **Anais**. Viçosa: PPGCF/SIF/UFV. 2008.

SELLES, F.; KOCHHANN, R. A.; DENARDIN, J. E.; ZENTNER, R. P.; FAGANELLO, A. Distribution of phosphorus fractions in a Brazilian oxisol under different tillage systems. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v. 44, p. 23-34, 1997.

SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p.415-423, 1992.

SODRÉ, F. F.; COSTA, A. C. S.; LENZI, E. Adsorção de cobre em solos tropicais com diferentes mineralogias. **Acta Scientiarum**, v.21, n.3, p.483-489, 1999.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n 7, p. 844 – 851, 1979.

THE WEINBERG GROUP (TWG). Scientific Basis for Risk-Based Acceptable Concentrations of Metals. In___: **Fertilizers and Their Applicability as Standards**. Washington, 2001.

TOLEDO, G. C. **Elementos-traço em solos sob florestas ciliares na bacia do Rio São Francisco em Minas Gerais**. 2012. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2012.

TOMÉ JR., J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Livraria e Editora Agropecuária, 1997. 246p

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051 a** – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Feb 2007 30 p. Disponível em <<http://www.ep.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> acessado em 19 de dezembro de 2015.

TORRES, R.F.; LACERDA, L.D.; AGUIAR, J.E. Biodisponibilidade de Cu e Pb em sedimentos de um canal de maré afluyente do estuário do Jaguaribe – CE. In____: CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, 3 / CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE OCEANOGRAFIA, 1, 2008, Fortaleza. **Resumos Expandidos...** Fortaleza: Associação Brasileira de Oceanografia, 4 p., 2008.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A:** microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC: USEPA, 2007. 30 p.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Wastes, Hazardous Waste and Test Methods. Method 3010 A:** Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Disponível em: <<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3010a.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2015.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3052:** Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington: DC.: USEPA, 1996.

USEPA -UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil screening guidance; technical background document.** Washington DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

USERO, J.; GAMERO, M.; MORILLO, J.; GRACIA, I. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. **Environment International**. v. 24, p. 487 – 496, 1998.

VIOLANTE, A.; COZZOLINA, V.; PERELOMOV, L.; CAPORALE, A. G.; PIGNA, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal Soil Science Plants Nutrition**, v. 10, n. 3, 268-292, 2010.

WALNA, B.; SIEPAK, M. Heavy metals: their pathway from the ground, groundwater and springs to Lake Góreckie (Poland). **Environmental Monitoring Assessment**, v. 184, p. 3315-3340, 2012.

WEIL, R. R.; BENEDETTO, P. W.; SIKORA, L. J.; BANDEL, V. A. Influence of tillage practices on phosphorus distribution and forms in three ultisols. **Agronomy Journal**, Madison, v. 80, p. 503-509, 1988.

ZHENLI H.E.; JINGHUA, F.; XIAO,E.; PETER J. S. Soil amendment to remediate copper contaminated soils. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE: SOIL SOLUTION FOR A CHANGING WORLD, 19. **Proceedings...**, Brisbane, Australia (poster).

APÊNDICE 1

Metodologias detalhadas das análises laboratoriais

A.1 PRÉ-PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras coletadas e congeladas foram secas em liofilizador (L101-LIOTOP). A liofilização foi realizada em duas etapas. Na primeira, as amostras foram colocadas no liofilizador e permaneceram por 24 horas. A segunda etapa ocorreu após dois dias, sendo que o material permaneceu por mais 48 horas no liofilizador para o término da secagem.

As amostras secas foram maceradas utilizando almofariz e pistilo, peneiradas em malha 2 mm. Foram retirados da amostra (fragmentos de folhas, galhos etc). As amostras foram peneiradas.

As amostras foram transferidas para frascos de polietileno previamente descontaminados. Para a descontaminação os frascos foram lavados três vezes em água, colocados no molho com detergente Extran; em seguida foram submersos em uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 10%, enxaguados três vezes em água Mili-Q e secos ao ar em sala própria para a secagem, a fim de evitar contaminação.

A.2 ANÁLISES REALIZADAS

O estudo contou com as seguintes análises: pH, matéria orgânica (M.O.), fósforo assimilável (P), granulometria, capacidade de troca catiônica (CTC), potássio (K), nitrogênio total (N) e metais (extrações parciais EDTA e água régia e solubilização total).

Seguem as descrições dos procedimentos analíticos.

a) Medição do pH: foram pesados 10 g de solo de cada amostra, adicionados 25 mL de água destilada. Em seguida mexeu-se com bastão de vidro por 30 segundos e aguardou-se por 1 hora e para iniciar a medida com o pHmetro Horiba D-54, previamente calibrado.

b) Matéria Orgânica: em erlenmeyer de 500 mL, pesou-se 0,5 g de solo para cada amostra, adicionou-se 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ (dicromato de potássio) e logo depois 10 mL H_2SO_4 / $AgSO_4$ (ácido sulfúrico/ sulfato de prata). As amostras foram agitadas e permaneceram em repouso por 30 minutos. Em seguida adicionou-se NaF (fluoreto de sódio) em cada amostra, 5 mL de H_3PO_4 (ácido fosfórico), e 100 mL de água destilada. Antes de iniciar a titulação, adicionou-se 1 mL de difenilamina (indicador), prosseguiu-se a titulação com sulfato ferroso

amoniacal 0,5 N. Foi então calculado teor de carbono orgânico ($C \times 1,724$) que, por sua vez, foi multiplicado por 1,724 para obtenção do valor de M.O.

c) P-assimilável: pesou-se 0,4 g de solo em tubo Falcon graduado de 50 mL, adicionou-se HCl (ácido clorídrico) 0,05N a 10 %. Em seguida as amostras foram levadas para a mesa agitadora, permanecendo por 16 horas. As amostras foram, então, colocadas na centrífuga por 15 minutos a 3000 RPM. Retirou-se uma alíquota de 0,1 mL de cada amostra, adicionando-se a cada uma 0,8 mL da solução ácida de molibdato + tartarato, 10,9 mL de água deionizada e 0,2 mL de ácido ascórbico 25 mg L⁻¹; misturou-se os reagentes e as amostras ficaram em repouso por 10 minutos. Em seguida foi feita a determinação de P no espectrofotômetro marca Agilent Technologies, modelo Cary 60 UV-Vis em 880 nm.

d) Granulometria: pesou-se 3g de solo em cadinhos previamente descontaminados e as amostras foram colocadas na mufla para calcinar a uma temperatura de 450°C por 8 horas. Em seguida, pesou-se 1,5g de cada amostra de solo, a fração menor que 2 mm foi armazenada em tubos Falcon e o material retido foi pesado novamente. Às amostras nos tubos Falcon foi adicionado H₂O₂ (água oxigenada) e [(NaPO₃)₆] (hexametáfosfato de sódio) 0,1 mol L⁻¹. A leitura da granulometria foi realizada em um analisador de partículas com difração a laser (Particle Size Analyzer, marca Cilas, modelo 1064), e os dados foram processados no programa SISGRAN.

e) N-total: pesou-se 0,7 g de solo, em balão de kjeldahl de 100 mL, adicionou-se 15 mL de mistura ácida de sulfatos e para prodecer a digestão, o conteúdo foi fervido durante 1 hora, até completa destruição da matéria orgânica. Adicionou-se 25 mL de água, e duas gotas de solução xaroposa de cloreto férrico. Em seguida adicionou-se gradativamente a solução de NaOH a 30% (v/v) até que a solução permanecer na cor castanho claro. Após a solução esfriar foi colocado o balão na balança, adicionou-se água até obter o peso do balão de 60,35 g. Transferiu-se 12 g (cerca de 10 mL) da solução parcialmente neutralizada para o destilador kjeldahl. Paralelamente foi colocado 25 mL de solução de ácido bórico a 4 % em erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se à solução cinco gotas de indicador misto. Na solução parcialmente neutralizada foi adicionado 2 mL de soda a 30% para que a amônia fosse destilada. O volume destilado foi titulado, com solução padronizada de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) a 0,01 N, até a mudança de cor roxa ou azulada para rósea, proceder à prova do branco.

f) CTC: foram pesados 7,5 gramas de cada amostra em elernmeyer de 250 mL; adicionou-se 150 mL de KCl (cloreto de potássio), as amostras foram agitadas durante 24

horas. Para a determinação do P (fósforo) foram retirados 100 mL do sobrenadante e colocados em dois elermeyer de 50 mL cada. Para a determinação do Al (alumínio), adicionou-se três gotas do indicador azul de bromotimol e as amostras foram tituladas com NaOH (hidróxido de sódio) a 0,0025 N. Para o Ca (cálcio) e Mg (magnésio), foi adicionada uma gota de água de bromo. Na capela adicionou-se 6,5 mL de H₂ClO₄ (ácido perclórico) e quatro gotas de negro de eriocromo; seguiu-se com a titulação com EDTA 0,0125 N. Para o K (potássio), foram pesados 10 g de solo, adicionados 100 mL de HCl 0,05N e as amostras foram agitadas por 24 horas; Em seguida, as amostras foram filtradas, retirando 50 mL da solução, sendo a determinação realizada no ICP-OES (ICPOES, marca Agilent Technologies 720 series, com sistema de nebulização *seaspray* com câmara de nebulização ciclônica *single pass*). Todas as concentrações foram calculadas em cmol kg⁻¹. Para o cálculo de S (soma de bases), foram somados os valores das concentrações de Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺, Na⁺. Para cálculo da CTC (capacidade de troca catiônica), foram adicionados os valores de H⁺ e Al⁺³ à soma de bases. Para a determinação do H⁺, é somado a acidez trocável [(H⁺+Al⁺³) – (Al⁺³)] acidez potencial (H⁺ + Al⁺³) é obtida pela subtração da titulação de NaOH da amostra com o NaOH da prova do branco.

g) Extração de metais por EDTA: pesou-se 0,5 g de cada amostra de solo em tubo de digestão ao qual foram adicionados 50 mL da solução de EDTA 0,05 mol/L com pH 7.0. A mistura foi agitada durante 1 hora no agitador mecânico e em seguida centrifugada a 3000 rpm por 10 min. A solução foi filtrada e foi transferida para tubos de 50 mL de polipropileno em seguida ocorreu a determinação dos metais, no ICPOES (marca Agilent Technologies 720 series, com sistema de nebulização *seaspray* com câmara de nebulização ciclônica *single pass*).

h) Extração de metais por água régia: foi pesado 0,75 g de cada amostra e colocado em tubo de digestão; adicionou-se 7 mL da solução água régia (HCl/ HNO₃ concentrados - 3:1 / v/v), foi filtrada e em seguida foram levados ao micro-ondas (marca CEM, modelo MARS 6) conforme programa: 1ª fase, cinco minutos com potência de 400 W, 2ª fase 1 minuto com potência de 790 W, 3ª fase quatro minutos com potência 320 W. Em seguida a determinação dos metais foi feita no ICPOES (marca Agilent Technologies 720 series, com sistema de nebulização *seaspray* com câmara de nebulização ciclônica *single pass*).

i) Solubilização total das amostras: 0,25 g de cada amostra foram adicionados 10 mL da solução HNO₃ a 65% (v/v) + 2 mL HCl a 37% (v/v) (agitação por 30 min - aguardar a reação) e adicionou-se 3 mL de HF a 40% (v/v). As amostras foram aquecidas em micro-

ondas, de acordo como a programação do micro-ondas. A 1ª fase, 3 minutos e potência de 400 W, 2ª fase, 5 minutos com potência de 790 W, 3ª fase 3 minutos sem potência 0 W, 4ª fase, 10 minutos com potência de 400W e 5ª fase 4 minutos sem potência. Em seguida adicionou-se 5 mL H₃BO₃ 4% (v/v). As amostras foram transferidas para balão de 50 mL e avolumadas com água ultrapura, e encaminhadas para determinação dos metais no ICPOES (marca Agilent Technologies 720 series, com sistema de nebulização *seaspray* com câmara de nebulização ciclônica *single pass*).

APÊNDICE 2: DADOS ANALÍTICOS

Tabela com os valores dos parâmetros físico-químico para os horizontes Ap (0-20cm) e horizonte B (20-40 cm)

PONTO	PROF-cm	pH	N %	P mg kg ⁻¹	M,O, g/kg	Areia g/kg	Silte g/kg	Argila g/kg	Al cmol/kg	Ca cmol/kg	Mg cmol/kg	K cmol/kg	H+ cmol/kg	S cmol/kg	CTC cmol/kg
1	0-20	6,81	0,180	21,52	5,43	440,1	511,0	49,0	0,32	0,83	0,67	141,67	3,230	1,860	2,176
2	0-20	4,69	0,188	99,24	5,84	925,6	72,0	2,4	2,50	0,30	0,40	38,93	8,800	0,790	3,290
3	0-20	6,11	0,185	85,20	4,93	405,8	523,4	70,8	0,20	1,40	1,10	97,53	3,600	2,740	2,940
4	0-20	5,88	0,150	1047,38	3,58	850,4	132,4	17,1	0,50	0,80	0,50	54,11	4,100	1,430	1,930
5	0-20	5,88	0,120	132,17	6,32	827,9	158,3	13,9	0,70	1,20	0,00	84,41	3,900	1,416	2,116
6	0-20	5,99	0,170	1176,47	6,89	793,8	191,5	14,7	0,20	0,80	0,60	376,30	4,000	2,363	2,563
7	0-20	6,08	0,176	1473,43	4,82	813,0	173,6	13,4	0,30	0,90	0,70	92,27	3,200	1,836	2,136
8	0-20	7,04	0,168	1517,60	4,86	893,0	68,0	2,2	0,12	1,10	1,10	58,32	2,500	2,349	2,465
9	0-20	5,79	0,185	1002,44	4,96	363,0	570,4	66,6	0,60	1,00	0,70	102,39	3,400	1,961	2,561
10	0-20	6,15	0,125	116,92	4,32	374,3	562,2	63,5	0,40	0,90	0,60	132,44	3,700	1,838	2,238
11	0-20	5,96	0,129	227,70	3,75	725,0	254,8	20,3	0,30	0,70	0,40	292,00	3,800	1,847	2,147
12	0-20	6,24	0,020	1373,49	6,18	912,4	82,7	5,0	0,30	0,90	0,60	143,45	3,800	1,867	2,167
13	0-20	5,67	0,122	946,60	6,25	980,0	10,0	10,0	0,30	0,60	0,30	171,62	3,600	1,339	1,639
14	0-20	5,25	0,130	1215,88	5,89	929,3	67,4	3,3	0,60	0,20	0,20	59,42	3,700	0,551	1,151
17	0-20	6,47	0,155	111,94	4,46	630,3	344,6	25,1	0,20	0,50	0,70	64,79	3,300	2,650	2,850
18	0-20	6,67	0,118	65,06	5,96	847,9	140,7	11,5	0,20	0,70	0,30	42,57	3,100	2,010	2,210
19	0-20	6,83	0,114	109,99	5,86	911,9	81,2	7,0	0,20	0,95	1,40	117,28	2,500	1,300	1,600
21	0-20	5,84	0,264	49,88	7,99	656,8	316,3	26,9	0,20	0,60	1,30	43,31	3,600	1,896	2,196
22	0-20	6,34	0,166	106,70	6,37	391,7	555,2	53,2	0,30	0,70	0,50	42,82	3,900	1,443	1,743
23	0-20	6,39	0,178	118,35	5,77	730,6	247,2	22,2	0,30	0,60	0,50	257,28	2,630	2,100	2,300
24	0-20	5,03	0,152	163,37	3,74	609,7	363,4	26,8	0,30	0,70	0,60	233,06	5,300	0,979	4,179
25	0-20	4,90	0,104	1221,95	4,93	980,0	10,0	10,0	0,30	0,90	0,30	95,05	4,400	1,260	2,960
26	0-20	6,09	0,222	1425,00	5,08	980,0	10,0	10,0	0,20	1,05	0,75	119,51	3,400	1,960	3,260
27	0-20	4,98	0,179	167,49	5,12	980,0	10,0	10,0	3,20	0,40	0,30	109,06	4,300	1,290	2,290
29	0-20	5,81	0,165	181,37	4,41	547,5	403,8	48,8	1,70	0,40	0,70	63,73	3,900	1,221	1,721
30	0-20	6,06	0,095	1042,65	5,98	333,6	613,2	53,2	1,30	0,70	0,70	219,66	4,100	2,030	2,330
32	0-20	6,36	0,215	1755,45	5,86	434,4	514,9	50,7	1,00	0,70	0,40	74,98	4,100	1,793	2,093
33	0-20	6,06	0,174	227,69	5,89	428,1	521,2	50,6	0,70	0,30	0,50	254,68	5,500	1,101	2,501
34	0-20	5,41	0,151	217,28	5,82	697,5	273,8	28,7	0,50	0,50	0,50	86,48	5,330	1,579	2,179
35	0-20	5,36	0,193	2218,37	5,86	654,5	311,1	34,4	0,30	1,20	0,50	128,92	5,700	1,379	2,579
36	0-20	5,78	0,140	1646,49	4,96	878,7	111,8	9,5	0,20	0,90	0,40	76,14	5,700	0,780	1,380
37	0-20	5,81	0,150	32,42	4,67	823,8	154,1	22,1	0,30	1,10	0,40	114,40	4,200	0,891	1,291

PONTO	PROF(cm)	pH	N %	P mg kg ⁻¹	M,O ₂	Areia g/kg	Silte g/kg	Argila g/kg	Al cmol	Ca cmol	Mg cmol	K cmol	H+ cmol/kg	S cmol/kg	CTC cmol/kg
1	20-40	4,69	0,122	180,05	3,24	612,4	380,5	7,1	1	2,3	2,2	7,23	0,330	0,857	1,857
2	20-40	4,18	1,130	314,57	3,37	348,6	612,1	39,3	2,01	0,1	0,05	1,97	0,660	0,407	2,417
3	20-40	5,35	0,119	205,45	3,67	387,4	583,2	29,4	0,2	2,20	2,1	4,98	0,060	0,652	0,852
4	20-40	5,20	0,013	146,63	2,15	600,0	385,8	14,2	0,7	1,10	1	3,09	0,230	0,543	1,243
5	20-40	4,69	0,013	111,48	3,53	495,2	451,3	53,5	1,01	0,00	0,1	0,81	0,330	0,435	1,445
6	20-40	5,16	0,127	94,53	4,08	980,0	10,0	10,0	0,3	0,30	0,2	17,36	0,090	2,000	2,300
7	20-40	4,67	0,085	135,91	2,93	980,0	10,0	10,0	0,5	0,00	0,1	2,66	0,190	0,491	0,991
8	20-40	5,68	0,085	287,28	3,98	692,4	295,1	12,5	0,1	2,90	2,7	1,16	0,030	0,545	0,645
9	20-40	4,61	0,138	671,07	3,56	325,5	640,3	34,2	0,9	1,80	1,6	5,62	0,290	0,822	1,722
10	20-40	4,52	0,013	118,95	1,77	382,3	585,9	31,8	0,86	0,06	0,2	1,35	0,280	0,622	1,482
11	20-40	4,68	0,120	79,80	3,77	512,6	439,0	68,7	0,9	1,10	1,5	5,57	0,300	1,068	1,968
12	20-40	4,61	0,013	73,57	2,17	349,0	626,3	24,7	1,6	0,00	0,2	5,45	0,530	0,834	2,434
13	20-40	4,58	0,082	83,74	3,86	644,3	342,1	13,6	1,1	0,00	0,4	2,35	0,360	0,865	1,965
14	20-40	4,17	0,013	55,36	2,65	684,9	303,6	11,5	1,4	0,10	0,4	3,70	0,460	1,043	2,443
17	20-40	4,82	0,086	13,47	1,94	556,0	427,9	16,1	0,4	1,03	0,93	4,05	0,230	0,470	0,670
18	20-40	3,36	0,013	307,92	2,29	618,3	366,4	15,3	0,7	2,10	2	1,26	0,060	0,339	0,639
19	20-40	4,97	0,087	16,79	4,58	647,8	336,9	13,9	0,2	2,60	2,5	1,47	0,090	0,339	1,039
21	20-40	5,21	0,159	55,11	7,36	337,1	599,0	63,9	0,3	2,60	2,5	0,50	0,230	0,671	0,771
22	20-40	5,58	0,095	54,05	3,31	604,3	380,9	14,8	0,7	2,10	2	1,83	0,030	3,485	6,485
23	20-40	5,17	0,129	61,73	4,68	404,6	561,3	34,1	0,7	2,10	2	7,58	0,080	4,659	8,789
24	20-40	4,41	0,096	187,06	2,56	490,0	492,9	17,1	0,1	2,20	2,1	6,63	0,490	2,463	4,163
25	20-40	4,25	0,089	88,78	2,65	600,9	384,1	15,0	3	1,7	1,3	4,10	0,560	1,612	2,912
26	20-40	4,24	0,095	26,41	1,96	560,3	422,1	17,6	4,13	2,63	1,5	4,62	0,330	1,849	3,199
27	20-40	4,44	0,102	147,50	2,10	538,0	445,3	16,7	1,7	1,1	0,6	8,17	0,530	2,328	4,278
29	20-40	4,78	0,105	623,44	2,63	436,5	538,4	25,1	1,3	0,6	0,7	3,52	0,110	4,615	8,715
30	20-40	5,29	0,146	216,38	4,62	370,5	601,3	28,2	1,35	0,7	0,65	3,99	0,060	6,536	12,666
32	20-40	4,74	0,088	555,25	1,93	294,1	679,0	26,9	1,95	1,2	0,75	2,21	0,390	2,380	4,480
33	20-40	4,53	0,090	224,69	2,13	464,2	511,1	24,7	1	0,6	0,4	10,85	0,360	2,252	4,202
34	20-40	4,74	0,108	200,50	2,74	445,8	530,4	23,8	4,1	2,8	1,3	5,05	0,260	2,796	5,196
35	20-40	4,50	0,136	244,53	4,56	354,7	618,9	26,4	6,13	2,8	3,36	2,06	0,430	2,489	4,589
36	20-40	4,90	0,122	31,60	4,12	386,9	584,6	28,5	3,6	1,9	1,7	1,18	0,390	0,618	0,718
37	20-40	4,67	0,013	31,32	1,68	361,2	604,2	34,6	2,1	1,4	0,7	1,16	0,450	0,392	0,492

Tabela com valores de metais traços nas extrações parciais EDTA (ED) e Água Régia (AG) e Solubilização total (TO), para o horizontes Ap (0-20cm) e Horizonte B (20-40 cm)

PONTO	PROF- cm	Fe_ED	Mn_ED	Pb_ED	Zn_ED	Ni_ED	Cd_ED	Cu_ED	Cr_ED	Fe_AG	Mn_AG	Pb_AG	Zn_AG	Ni_AG	Cd_AG	Cu_AG	Cr_AG	Fe_TO	Mn_TO	Pb_TO	Zn_TO	Ni_TO	Cd_TO	Cu_TO	Cr_TO
1	0-20	0,233	3,145	0,886	1,000	2,000	8,721	1,500	3,006	71,325	76,127	9,785	21,870	15,279	24,641	22,888	56,082	91,591	364,214	33,762	85,399	13,123	28,685	22,757	47,577
2	0-20	0,998	2,603	1,232	1,000	2,000	38,343	1,500	1,500	69,897	43,207	8,152	19,966	9,163	33,307	16,375	57,231	88,196	386,807	35,529	46,342	8,215	37,468	24,354	160,225
3	0-20	0,744	40,442	0,959	1,000	2,000	42,691	1,500	1,500	56,183	122,497	6,162	20,054	2,000	66,632	10,533	37,666	72,604	398,927	23,447	44,067	34,719	30,610	18,684	108,527
4	0-20	0,771	15,967	0,643	2,476	2,000	58,853	1,500	1,500	26,063	68,051	8,684	22,715	2,000	50,728	8,445	21,102	24,902	176,282	9,210	31,595	22,150	18,745	13,209	53,904
5	0-20	0,304	4,778	0,785	1,000	2,000	27,389	1,500	1,500	62,582	46,575	7,340	22,146	4,350	48,248	23,189	117,106	59,187	152,349	15,444	28,583	28,573	2,064	25,850	191,567
6	0-20	0,325	16,733	0,968	4,298	2,000	183,267	5,604	1,500	48,625	64,484	7,256	29,095	5,179	8,965	25,496	81,766	4,928	17,184	1,137	3,958	3,275	11,836	3,274	17,774
7	0-20	0,361	10,923	1,069	3,268	2,000	38,827	1,500	1,500	45,468	62,224	7,344	21,179	2,000	33,492	15,371	65,891	51,628	486,414	12,424	57,408	5,240	35,700	39,964	188,021
8	0-20	0,430	31,229	1,266	1,000	2,000	84,709	7,718	1,500	11,791	98,757	6,378	23,521	2,000	139,213	22,962	40,553	26,145	562,914	14,083	60,780	29,792	103,827	40,154	113,204
9	0-20	0,160	4,225	1,050	1,000	2,000	68,218	3,196	1,500	69,995	74,176	13,461	28,669	2,000	161,216	24,784	21,667	90,154	362,584	30,992	74,159	16,710	33,637	34,725	59,953
10	0-20	0,186	5,780	1,128	1,000	2,000	15,622	1,500	1,500	72,600	83,017	18,339	28,277	2,000	33,919	16,552	17,885	88,000	295,981	35,465	71,006	14,774	41,873	24,946	49,198
11	0-20	0,091	3,127	0,844	1,000	2,000	20,879	1,500	1,500	56,815	70,223	13,753	24,737	2,000	33,716	12,759	16,691	69,287	258,332	18,037	59,060	9,847	24,047	18,360	33,127
12	0-20	0,255	17,500	1,204	3,549	2,000	72,500	4,830	1,500	19,984	70,654	3,422	24,358	2,000	111,693	18,961	22,775	20,939	103,421	3,703	32,707	15,541	31,639	24,817	41,625
13	0-20	0,119	12,322	0,845	3,762	2,000	60,277	4,150	1,500	18,118	76,420	3,036	27,045	2,000	90,817	23,463	21,498	17,108	106,782	3,434	28,435	16,919	22,308	23,895	33,710
14	0-20	0,603	5,461	1,014	1,000	2,000	32,798	1,500	1,500	14,991	45,851	2,821	21,377	2,000	50,741	15,116	17,899	17,666	101,762	4,933	30,024	19,701	114,631	23,362	45,041
17	0-20	0,165	3,591	0,935	1,000	2,000	16,956	1,500	1,500	24,624	54,258	3,899	18,195	4,589	24,695	8,126	23,682	26,002	71,050	3,724	32,165	21,106	4,781	16,508	66,763
18	0-20	0,079	2,030	0,698	1,000	2,000	1,000	1,500	1,500	25,746	88,705	2,570	24,118	5,657	13,327	11,056	26,514	28,918	121,635	3,427	34,013	24,881	1,000	18,533	45,357
19	0-20	0,070	3,039	0,548	1,000	2,000	1,000	1,500	1,500	10,912	45,872	1,397	15,041	2,000	4,302	6,337	10,969	17,380	103,869	2,942	23,264	16,566	2,480	14,782	26,587
21	0-20	0,184	2,613	0,780	1,000	2,000	18,462	1,500	1,500	54,351	63,435	0,730	14,974	10,107	12,923	17,077	99,387	74,771	82,524	5,066	21,765	34,105	71,924	27,244	275,213
22	0-20	0,097	1,000	0,729	1,000	2,000	10,281	1,500	1,500	59,543	114,517	0,179	26,283	14,432	20,350	10,085	84,204	77,797	123,954	3,220	42,272	8,617	4,087	23,574	217,776
23	0-20	0,122	3,606	0,566	1,000	2,000	33,921	1,500	1,500	54,365	117,060	1,294	28,984	12,196	56,300	10,335	72,215	65,033	134,240	1,840	40,622	22,814	42,261	22,805	167,171
24	0-20	0,488	6,613	0,527	1,000	2,000	21,429	3,137	1,500	18,523	55,131	1,653	18,670	4,120	28,522	3,686	15,099	22,027	83,515	2,603	30,361	1,703	16,663	18,151	50,486
25	0-20	0,262	6,102	0,313	1,000	2,000	56,807	1,500	1,500	15,067	50,185	1,440	16,393	2,000	48,138	3,903	12,398	16,743	79,843	1,804	31,573	9,608	27,630	15,929	29,204
26	0-20	0,263	7,758	0,637	1,000	2,000	47,624	3,425	1,500	17,118	60,060	2,546	18,454	2,000	47,191	7,968	15,976	20,486	80,464	3,007	24,484	17,114	11,214	21,346	33,838
27	0-20	0,096	4,073	0,261	1,000	2,000	28,000	1,500	1,500	17,568	57,592	2,729	21,264	4,342	22,697	1,500	16,322	20,916	98,154	2,773	30,515	19,017	8,260	15,938	34,791
29	0-20	0,240	7,204	0,286	1,000	2,000	31,603	1,500	1,500	37,961	111,258	1,939	21,532	5,662	23,364	7,947	37,768	49,343	148,152	6,319	36,241	24,945	24,142	21,784	98,171
30	0-20	0,122	3,794	0,414	1,000	2,000	69,189	1,500	1,500	39,380	115,740	2,937	27,798	8,180	56,842	9,660	40,140	47,007	151,574	7,686	41,128	30,200	22,109	22,495	84,572
32	0-20	0,288	4,769	0,204	1,000	2,000	74,579	1,500	1,500	41,947	138,029	0,736	29,636	7,230	116,319	14,402	42,274	47,178	170,867	6,841	44,740	30,793	72,738	27,873	101,470
33	0-20	0,115	2,086	0,184	1,000	2,000	27,051	1,500	1,500	39,052	123,131	0,615	28,281	6,750	50,287	16,725	37,069	41,000	140,431	3,841	36,256	19,919	16,380	27,467	88,294
34	0-20	0,116	4,486	0,190	1,000	2,000	55,256	1,500	1,500	31,962	107,291	1,273	23,281	4,543	49,210	12,572	31,684	41,587	161,464	3,131	37,992	16,565	36,011	27,840	82,339
35	0-20	0,132	5,539	0,154	1,000	2,000	77,436	1,500	1,500	32,668	109,494	1,897	26,734	4,251	131,242	20,278	32,821	34,996	171,625	3,521	47,963	13,024	78,075	16,274	71,186
36	0-20	0,095	3,481	0,150	1,000	2,000	43,038	1,500	1,500	30,968	105,120	1,193	22,843	2,000	66,713	22,530	31,594	38,079	184,776	3,270	54,009	15,666	66,144	25,760	82,316
37	0-20	0,084	1,000	0,142	1,000	2,000	16,893	1,500	1,500	34,263	109,209	1,490	24,804	5,864	15,578	11,250	37,460	36,632	144,918	2,368	43,299	16,688	1,000	4,219	86,342

PONTO	PROF.	Fe_ED	Mn_ED	Pb_ED	Zn_ED	Ni_ED	Cd_ED	Cu_ED	Cr_ED	Fe_AG	Mn_AG	Pb_AG	Zn_AG	Ni_AG	Cd_AG	Cu_AG	Cr_AG	Fe_TO	Mn_TO	Pb_TO	Zn_TO	Ni_TO	Cd_TO	Cu_TO	Cr_TO
1	20-40	0,578	5,900	0,940	6,230	0,280	0,042	0,042	1,200	114,150	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,490	20,365	463,108	8,223	45,153	12,297	0,042	16,730	98,435
2	20-40	0,300	4,933	0,523	8,367	0,413	0,042	0,042	0,690	60,226	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,281	52,157	282,110	11,543	45,339	24,812	0,042	11,305	268,405
3	20-40	0,159	5,487	1,167	11,673	0,042	0,042	0,434	0,276	45,526	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	42,940	253,340	8,251	43,877	17,043	0,042	12,819	230,403
4	20-40	0,298	5,372	0,611	7,367	0,042	0,042	0,428	0,349	35,066	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,417	60,160	224,862	21,040	46,198	21,927	0,042	15,623	393,873
5	20-40	0,321	4,715	0,560	9,788	0,490	0,042	0,865	2,068	50,726	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,692	31,681	275,581	5,809	37,810	15,833	0,042	4,490	76,605
6	20-40	0,156	13,003	0,677	5,205	0,607	0,042	2,386	0,406	29,836	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,258	51,955	501,630	16,764	54,870	16,453	0,042	7,121	127,842
7	20-40	0,420	5,749	0,958	3,635	0,471	0,042	0,042	0,845	38,796	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,315	48,770	369,567	17,282	48,824	19,466	0,042	9,221	153,661
8	20-40	0,345	31,157	1,147	13,083	0,694	0,042	5,819	0,345	29,346	1,090	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	58,893	532,756	27,008	57,106	26,437	0,042	18,346	175,177
9	20-40	0,401	5,533	1,263	2,827	0,042	0,042	1,680	0,042	23,776	0,984	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	58,774	361,554	16,310	79,132	9,532	0,042	10,127	60,801
10	20-40	0,220	4,707	1,021	10,530	0,329	0,042	0,514	0,042	52,256	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	57,350	338,491	23,838	69,684	6,917	0,042	4,840	53,030
11	20-40	0,214	7,469	0,898	2,641	0,272	0,042	1,700	0,042	42,316	0,257	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	51,788	341,404	18,889	67,719	6,706	0,042	9,669	45,517
12	20-40	0,231	5,281	0,865	6,888	0,261	0,042	0,584	0,356	17,336	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	35,011	212,866	1,643	49,268	19,220	0,042	11,401	87,371
13	20-40	0,386	10,540	0,042	6,320	0,240	0,042	1,820	0,526	22,286	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	27,171	180,232	1,158	38,279	14,657	0,042	10,942	66,454
14	20-40	0,217	5,587	0,370	10,927	0,042	0,042	0,257	0,317	28,236	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	26,346	159,329	2,564	38,126	17,712	0,042	8,659	73,590
17	20-40	0,091	5,293	0,042	6,364	0,042	0,042	0,042	0,042	29,550	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	31,399	99,200	2,380	36,630	13,600	0,042	6,920	90,030
18	20-40	0,102	3,660	0,641	2,634	0,042	0,042	0,324	0,042	29,626	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	36,254	129,230	4,388	46,684	14,952	0,042	10,365	85,723
19	20-40	0,052	5,339	0,438	1,815	0,359	0,042	0,042	0,042	19,456	0,289	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	17,241	136,276	5,077	20,865	8,140	0,042	5,945	35,277
21	20-40	0,297	3,843	0,042	3,499	0,638	0,042	0,526	1,746	64,326	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	1,024	57,782	130,215	4,807	29,758	18,832	0,042	15,256	337,565
22	20-40	0,185	3,333	0,042	2,813	0,319	0,042	0,042	0,642	60,216	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,533	56,619	198,978	2,153	46,861	21,989	0,042	11,259	265,201
23	20-40	0,165	5,063	0,042	2,969	0,042	0,042	0,447	0,338	53,416	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,307	51,383	217,680	1,100	48,650	19,570	0,042	9,800	199,610
24	20-40	0,249	5,471	0,042	1,790	0,042	0,042	0,528	0,349	28,086	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	26,139	127,082	0,042	31,604	8,072	0,042	4,317	59,488
25	20-40	0,241	3,194	0,799	7,353	0,292	0,042	0,517	0,298	35,156	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	23,746	125,739	1,918	31,844	8,920	0,042	4,557	53,360
26	20-40	0,184	5,142	0,401	6,557	0,411	0,042	0,042	0,328	25,096	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	28,049	149,608	2,349	33,222	9,691	0,042	3,974	67,404
27	20-40	0,154	4,440	0,720	8,020	0,214	0,042	0,042	0,370	28,766	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	27,136	150,523	1,162	35,626	12,243	0,042	3,874	68,133
29	20-40	0,252	7,383	0,042	11,997	0,042	0,042	0,360	0,340	33,026	0,276	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	48,292	262,257	3,267	51,782	15,010	0,042	8,436	137,624
30	20-40	0,126	6,070	0,814	6,627	0,448	0,042	0,682	0,042	30,026	0,460	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	40,721	273,069	2,678	48,157	13,912	0,042	8,362	108,634
32	20-40	0,236	3,900	0,729	10,643	0,042	0,042	0,626	0,408	45,546	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	48,241	272,010	1,754	55,064	16,587	0,042	7,576	128,569
33	20-40	0,115	4,624	0,042	7,023	0,442	0,042	0,042	0,042	35,936	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	47,831	270,117	0,042	54,027	14,998	0,042	7,772	130,843
34	20-40	0,241	6,191	0,271	3,749	0,300	0,042	1,010	0,042	39,146	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	43,396	252,418	2,437	47,638	12,580	0,042	8,811	108,661
35	20-40	0,249	8,466	0,767	2,169	0,331	0,042	1,042	0,042	37,616	0,308	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	36,710	227,741	2,048	45,103	10,281	0,042	9,715	85,232
36	20-40	0,263	8,860	0,042	2,120	0,234	0,042	3,260	0,131	38,136	0,339	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	36,166	229,237	1,896	42,947	10,332	0,042	14,797	85,618
37	20-40	0,264	3,240	0,042	3,250	0,320	0,042	0,430	0,620	34,700	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	45,682	224,460	0,042	51,910	15,800	0,042	8,080	126,320