



Revista Brasileira de Geografia Física

Homepage: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe>



Valores de Referência de Qualidade para Íons Metálicos em TFSA e nas Frações Areia, Silte e Argila para Diferentes Classes de Solo do Oeste do Paraná-Brasil

Nelsi Santos Dal Cortivo¹, Ismael Laurindo Costa Junior², Adelmo Lowe Pletsch³

¹Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, campus Medianeira, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Av. Brasil, 4232, Parque Independência, Medianeira-PR. CEP. 85884-000, Medianeira-PR, Brasil - nelsi@alunos.utfpr.edu.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0396-1689>. ²Docente na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, campus Medianeira - UTFPR, Av. Brasil, 4232, Parque Independência, Medianeira-PR. CEP. 85884-000, Medianeira - PR, Brasil. ismael@utfpr.edu.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6295-1619>. ³Docente na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais - Departamento de Química - Campus Curitiba - PR, Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 - Ecoville. CEP. 81280-340 - Curitiba - PR - Brasil. adelmo@utfpr.edu.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4334-2815>.

Artigo recebido em 19/04/2023 e aceito em 07/02/2024

RESUMO

Os íons metálicos ocorrem naturalmente nos solos, no entanto, atividades antropogênicas como a mineração e agricultura, têm contribuído para o aumento da sua concentração. Teores em áreas de mata nativa são considerados de referência para solos expostos à degradação, sendo necessária a determinação dos íons metálicos por classe de solo e região, uma vez que, solos de mesma origem geológica, mas de usos e classes diferentes, possuem concentrações distintas. Este estudo teve como objetivo determinar a concentração de íons metálicos pseudototais (USEPA 3051a) (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn), nas frações areia, silte, argila e Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) de solos agrícolas e de mata no entorno do Parque Nacional do Iguaçu - PR. A separação das frações seguiu a metodologia de Gee e Bauder (1986) e Lei de Stokes, com predomínio de solos de texturas argilosa e muito argilosa. De acordo com os usos, os teores de Al, Cr e K foram superiores nos solos de agricultura e os elementos Fe, Mn, Ni e Zn, superiores nos solos de mata. Os maiores valores de íons metálicos foram encontrados na fração areia, indicando forte contribuição do material de origem. Os teores de íons metálicos pseudototais encontrados na fração TFSA de solos de mata, estão próximos aos dados da literatura em solos de mesma origem geológica da região de estudo e de dados oriundos de basalto, evidenciando a necessidade de considerar as classes de solos na determinação dos valores de referência de qualidade.

Palavras-chave: Íons metálicos. Solos agrícolas. Valores de referência.

Quality Reference Values for Metallic Ions in TFSA and in Sand, Silt and Clay Fractions for Different Soil Classes in Western Paraná-Brazil

ABSTRACT

The metallic ions occur naturally in soils, however, anthropogenic activities such a mining and agriculture have contributed to the increase in their concentration. Levels in native forest areas are considered a reference for soils exposed to degradation, requiring the determination of metallic ions by soil class and region, since soils of the same geological origin, but of different uses and classes, have different concentrations. This study aimed to determine the concentration of pseudototals metallic ions (USEPA 3051a) (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) in the fractions sand, silt, clay and fine soil air drying (TFSA) of arable soils and forests around the Iguaçu National Park - PR. The separation of the fractions followed the methodology of Gee and Bauder (1986) and Stokes' Law, with dominance of clayey and very clayey soils. According to the uses, the levels of Al, Cr and K were higher in agricultural soils and the elements Fe, Mn, Ni and Zn were higher in forest soils. The highest values of metallic ions were found in the sand fraction, indicating a strong contribution from the parent material. The levels of pseudototals metallic ions found in the TFSA fraction of forest soils are close to literature data on soils of the same geological origin in the study region and data from basalt, evidencing the need to consider soil classes in the determination of quality benchmarks.

Keywords: Metallic ions. Agricultural soils. Reference values.

Introdução

As atividades antropogênicas, são as principais fontes de alteração nos teores de íons metálicos no ambiente. O termo “íons metálicos” é adotado para um grupo de metais e metaloides que estão associados com a poluição e toxicidade, incluindo alguns elementos que, em baixa concentração, são essenciais aos organismos vivos (Vereda, Valente e Durães, 2019).

A preocupação com o uso não sustentável do solo aumentou nas últimas décadas, isto porque o solo é um bem finito quanto a sua qualidade, ou seja, quando um elemento é adicionado ao solo, em quantidade superior à que o solo é capaz de adsorver, ocorre não somente a poluição do solo, mas também de rios, sedimentos, frações abióticas e bióticas e consequentemente dos seres humanos, tendo em vista os fenômenos de carreamento e lixiviação (Gujre et al., 2021; Cassol et al., 2020; Roos et al., 2021; Roos, 2021; Luchese; Favero; Lenzi, 2002). Quanto as principais fontes antrópicas, podemos citar a indústria, agricultura e mineração, como as mais impactantes sobre as características originais dos solos, gerando a degradação ambiental e a fragilidade ambiental (Ribeiro et al., 2022).

Neste contexto, nota-se que a manutenção de práticas de manejos, como a retirada da vegetação de cobertura e as próprias técnicas de cultivo utilizadas, como aplicação de fertilizantes, corretivos e operações agrícolas, acabam interferindo facilmente nas características físicas e químicas do solo (Lima et al., 2022a; Teixeira, et al., 2022; Nascimento Júnior et al., 2021).

Outro fator determinante que tem provocado alterações nos teores de minerais nos solos é a erosão em bacias hidrográficas, que arrastam os elementos comprometendo a qualidade da água, gerando um desequilíbrio ambiental (Vieira et al., 2023). Freitas et al., (2022) tem apontado que em locais de topografia elevada (topo ou encosta) há maior migração de macroelementos para o solo, o que interfere na sua qualidade. Associado a topografia podemos também citar o desmatamento como ação antrópica inicial, o qual impacta diversas áreas, provocando inclusive a lixiviação de compostos tóxicos acarretando impactos na cadeia trófica (Adorno et al., 2022; Zhao et al., 2021).

Essa realidade aponta para um aprofundamento nos estudos sobre o

comportamento do solo, visto que há baixa disponibilidade de dados referente as alterações quanto aos cultivos e ao tempo de regeneração de uma área degradada (Souza, 2021).

Neste sentido, a adoção de práticas de manejo e conservação do solo, como o terraceamento, cultivo em nível, associados ao plantio direto, bem como a manutenção e manejo das matas ciliares, que conferem a principal proteção para os corpos hídricos frente à erosão, que contribuem para a infiltração da água no solo, reduzindo o escoamento superficial e aporte de sedimentos aos corpos hídricos, tem reduzido a lixiviação de minerais do solo (Fronza et al., 2022).

Além do manejo adequado, várias propriedades do solo afetam a forma em que o metal se encontra no mesmo e, consequentemente, sua disponibilidade e mobilidade. Dentre essas propriedades podem ser citadas o material de origem, o pH, a capacidade de troca de cátions (CTC), os teores de matéria orgânica, os teores de argila, óxidos de Fe, Al, e Mn, superfície específica e textura (Bardallo et al., 2021; Alleoni et al., 2008; Alloway, 2010; Andrade; Leite; Bacellar, 2012; Althaus, 2017).

Ainda vale destacar, entre os diversos parâmetros, a perda da matéria orgânica, o que leva a redução da capacidade restauradora do solo causando perdas dos seus principais componentes químicos (Santos, et al., 2021).

Estes atributos citados influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução que, em conjunto, governam as formas de ocorrência dos elementos metálicos no solo. Cada solo possui uma capacidade adsorviva própria e se essa capacidade for ultrapassada, o íon metálico ficará potencialmente disponível para ser lixiviado. Desta forma, o conhecimento dessa capacidade oferece subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático, rios e sedimentos (Barreto et al., 2024; Freitas et al., 2010).

Solos de mesma origem geológica, mas de classes diferentes podem apresentar concentrações distintas de íons metálicos. Esse fato reforça a necessidade de determinação de suas concentrações por classes de solo e por regiões, uma vez que, vários fatores externos podem alterar as concentrações destes elementos no solo (Alloway, 1995).

Outro fator importante é a fração granulométrica do solo que representa a

distribuição quantitativa das partículas sólidas minerais quanto ao tamanho. Estas frações texturais areia, silte e argila apresentam amplitudes de tamanhos variados em função do sistema de classificação adotado (Santos et al., 2018).

As frações texturais dos sistemas mais importantes para a ciência do solo ou pedológico Brasil (Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS; Americano USDA/SSS), adotados pelo Sistema Brasileiro de Classificação do Solo, é denominado grupamento textural como especificado a seguir: Textura arenosa: compreende as classes texturais areia e areia franca, ou seja, teor de areia menos teor de argila $> 700 \text{ g kg}^{-1}$; Textura média: material com menos de 350 g kg^{-1} de argila e mais de 150 g kg^{-1} de areia, exceto as classes texturais areia e areia franca; Textura argilosa: material contendo argila entre 350 g kg^{-1} e 600 g kg^{-1} ; Textura muito argilosa: material com mais de 600 g kg^{-1} de argila; Textura siltosa: material com menos de 350 g kg^{-1} de argila e menos de 150 g kg^{-1} de areia (Lier, 2010; Santos et al., 2018).

A ocorrência de íons metálicos em solos também está relacionada à composição mineralógica do material geológico do qual o solo se originou. Existe uma ampla variabilidade de rochas, o que resulta em uma grande quantidade de minerais portadores dos íons metálicos (Alloway, 1995; Ferreira et al., 2021).

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) N° 420 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009), especifica os valores de prevenção (VP) e investigação (VI) quanto às concentrações de substâncias químicas, fornecendo orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea. A mesma resolução define ainda, que a avaliação da qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em valores orientadores de qualidade, determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos sem influência antrópica.

Contudo, a Resolução CONAMA N° 420 não especifica os valores de referência de qualidade (VRQ) que são essenciais para a definição de áreas contaminadas, estes deverão ser estabelecidos pelos órgãos ambientais estaduais. O VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias (BRASIL, 2009).

No Brasil, em determinados estados, alguns com estudos regionais, realizaram levantamentos dos teores de íons metálicos visando atender a Resolução do CONAMA N° 420, entretanto, ainda não foi elaborado um sistema contendo todos os padrões de referência de íons metálicos para os solos brasileiros.

Entre os estados que determinaram valores de padrões de referência para metais em solos estão: estado do Espírito Santo, a partir da extração total, Paye (2008). Já com extração pseudototal, foram determinados VRQs para os estados do Mato Grosso e Rondônia (Althaus et al., 2018 e Santos; Alleoni, (2012); Solos da região Oeste do estado do Paraná (Bocardi, 2020); Solos do estado de São Paulo (CETESB, 2014); Solos de Minas Gerais (COPAM, 2010); Solos da Planície Litorânea do Paraná (Melo et al., 2017); Solos do estado do Rio Grande do Norte (Preston et al., 2014).

Os íons metálicos podem se combinar no solo e encontram-se nas seguintes formas químicas: solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente (quimiossorvidos), ligados a materiais orgânicos insolúveis, oclusas em óxidos de Fe, Al e Mn e, precipitados (Meurer, 2006).

O monitoramento do potencial de contaminação do solo ocorre através da comparação da concentração dos elementos em solo com pouca ou nenhuma alteração antropogênica, pois, os íons metálicos não são biodegradáveis e ocorrem naturalmente em sedimentos, solos, água e organismos. As variabilidades espaciais dos atributos químicos ainda são pouco estudadas quando comparados aos atributos físicos, logo conhecer os níveis presentes nos solos é fundamental para a implementação de práticas adequadas para controle de nutrientes essenciais (Lima et al., 2022b). É ainda importante correlacionar os atributos químicos presentes em solos agricultáveis com solos preservados, isso possibilita avaliar o impacto que a produção agrícola pode estar causando ao meio ambiente (Dal Cortivo et al., 2023).

Os métodos para analisar a qualidade dos solos, funcionam como um instrumento importante para a proteção e conservação dos ecossistemas e saúde pública, através da identificação, monitoramento, recuperação de áreas impactadas e controle de fontes poluidoras. Estudos em áreas de mata nativa são dados de referência para solos expostos à degradação e fundamentais para comparar o nível de

concentração de um solo impactado por atividades antropogênicas (Bocardi, 2020).

Na região Oeste do Paraná já foram realizados levantamentos dos teores de íons metálicos em solos de mata (Cassol, 2018; Bocardi, 2019). Contudo, ainda não se realizaram levantamentos destes teores entre as diferentes frações granulométricas, o que possibilita identificar o comportamento dos metais quanto a mobilidade, concentração, entre outras características nestas diferentes frações.

Portanto, o objetivo deste estudo foi realizar a caracterização por meio da concentração de íons metálicos nas frações de areia, silte, argila e Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) de solos agricultáveis e de mata no entorno do Parque Nacional do Iguaçu-PR, os quais devem servir de suporte para o entendimento do comportamento destes íons. Além disso, partir dos teores dos metais pseudo-totais na TFSA, definir valores de referência de qualidade dos solos.

Materiais e métodos

Localização da área em estudo

A área de estudo está contida nas bacias do Paraná 3 (BP3) e Iguaçu, mais especificamente, no Baixo Iguaçu. Os pontos amostrados estão situados próximos à microrregião de Foz do Iguaçu que possui, de acordo com o IBGE (2010), uma área de 5.579,936 Km², 425.467 habitantes e 11 municípios (Céu Azul, Foz do Iguaçu, Itaipulândia, Matelândia, Medianeira, Missal, Ramilândia, Santa Terezinha de Itaipu, São Miguel do Iguaçu, Serranópolis do Iguaçu e Vera Cruz do Oeste).

A BP3 abrange aproximadamente 8.000 km² e 28 municípios, considerando as áreas do Brasil e da Argentina. O Rio Iguaçu é o rio de maior bacia hidrográfica do Paraná, abrangendo uma superfície aproximada de 72.000 km². Este rio percorre os três planaltos paranaenses, sendo o alto Iguaçu situado no 1º planalto, o médio Iguaçu na região do 2º planalto, e o baixo Iguaçu, na região do 3º planalto. No alto Iguaçu, próximo a região de Curitiba, existe uma grande concentração populacional, atividades voltadas a

indústrias, comércios e serviços, enquanto no médio e baixo Iguaçu, predomina a agricultura e pecuária, constituindo os cultivares de soja, milho e trigo os de maior destaque.

De acordo com a Minerais do Paraná (MINEROPAR) (2006), as principais classes de solos existentes na BP3 e consequentemente na área de estudo, são os Latossolos Vermelhos, Nitossolos Vermelhos em associação com os Neossolos Litólicos e Argissolos Vermelhos, sendo encontrados também Gleissolos Háplicos e Organossolos Háplicos associados a pequenas áreas planas e alagadiças às margens do rio Paraná. Dados de espacialização das classes de solos da BP3 também são apresentados por Silva et. al. (2022).

Pontos de amostragem e coleta de solo

As escolhas dos locais de coletas levaram em considerações os remanescentes florestais (Figura 1) e os tipos de solos da área em estudo. Inicialmente, buscou-se por locais com solos de mata com cobertura nativa ou de baixo impacto antrópico. Os locais definidos fazem parte do Parque Nacional do Iguaçu-PR (área de conservação federal) e reservas legais (propriedades privadas), alguns pontos estão sobrepostos nos mapas pela proximidade e escala (Figura 1).

Foram amostrados 8 pontos em áreas protegidas abrangendo 4 tipos de solos: Latossolo Vermelho (LV), Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Vermelho (NV) e Gleissolo Háplico (GX). Próximo a estes, foram também amostrados solos de áreas agrícolas de mesma classe, como exemplificado na Tabela 1, totalizando 16 amostragens.

Para obtenção da licença de acesso e amostragem de solos no Parque Nacional do Iguaçu-PR, foram seguidas as normas estabelecidas pela Instrução Normativa Nº 03 de 01 de setembro de 2014 do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBIO (2014), que regulamenta a disponibilização, o acesso, a coleta e o uso de dados e informações recebidos para a pesquisa científica.

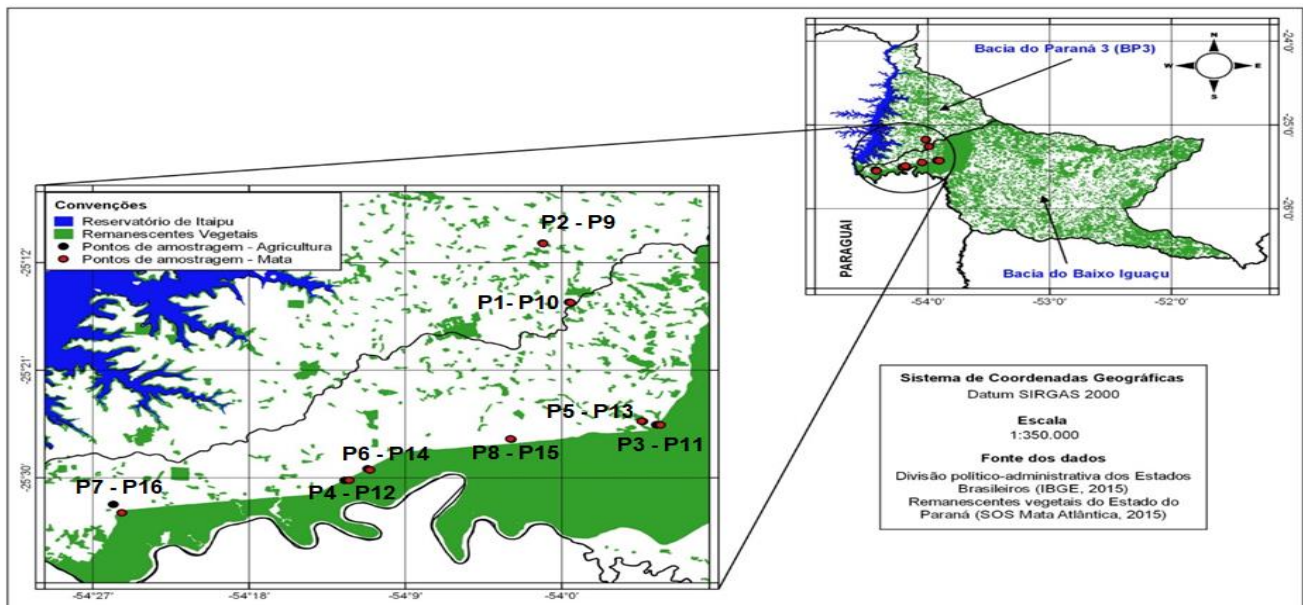


Figura 1- Localização dos pontos de coleta do solo e remanescentes florestais da área de estudo.

Tabela 1: Coordenadas geográficas, geologia, uso do solo, município e tipo de solo dos pontos de amostragem.

Ponto	Coordenadas S	W	Unidad e	Loca l	Solo *	Uso do solo	Características dos pontos coletados
1	25°15'18.35"S	53°59'34.16"O	PP	MA	RR	Agricultura	Lavoura recém-colhida de soja
2			PP	MA	RR	Agricultura	Lavoura recém-colhida de soja
3	25°10'21.74"S	54°01'05.70"O	PP	MA	NV	Agricultura	Lavoura recém-plantada de milho
4	25°30'12.52"S	54°12'29.62"O	PP	S.M.I	NV	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 50 cm)
5	25°25'16.54"S	53°55'19.95"O	PP	MA	LV	Agricultura	Lavoura recém-colhida de soja
6	25°29'14.65"S	54°11'10.33"O	PP	S.M.I	LV	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 30 cm)
7	25°32'13.14"S	54°25'49.18"O	PP	S.T.I	GX	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 60 cm)
8			PP	S.I	GX	Agricultura	Lavoura de milho (≈ 2 cm)
9	25°26'46.51"S	54°02'54.46"O	RL	MA	RR	Mata	Lavoura de soja no entorno
10	25°10'24.33"S	54°01'04.10"O	RL	MA	RR	Mata	Lavoura de soja no entorno
11	25°15'20.32"S	53°59'29.36"O	PN	MA	NV	Mata	Lavoura de soja no entorno
12	25°25'34.27"S	53°54'18.65"O	PN	S.M.I	NV	Mata	Lavoura de soja no entorno
13	25°30'11.90"S	54°12'13.68"O	PN	MA	LV	Mata	Lavoura e pastagem no entorno
14	25°25'15.55"S	53°55'23.85"O	PN	S.M.I	LV	Mata	Lavoura de soja no entorno
15	25°29'20.52"S	54°11'02.47"O	RL	S.I	GX	Mata	Lavoura de soja no entorno
16	25°26'44.42"S	54°02'57.06"O	PN	F.I	GX	Mata	Alagado e pastagem no entorno
	25°32'54.95"S	54°25'19.78"O					

* **Geologia/Formação/ Tipo de Rocha** - Serra Geral/Basalto. Legenda: AG – Agricultura; RL – Reserva Legal; PN – Parque Nacional do Iguaçu; F.I – Foz do Iguaçu; MA – Matelândia; S.I – Serranópolis do Iguaçu; S.M.I – São Miguel do Iguaçu; S.T.I – Santa Terezinha de Itaipu; GX – Gleissolo Háplico; LV – Latossolo Vermelho; NV – Nitossolo Vermelho; RR – Neossolo Regolítico. Fonte: Mineropar (2006).

Para obtenção das amostras foi realizada a limpeza da área de coleta inclusive a serapilheira, posteriormente, com o uso de um coletor de aço inoxidável, o solo foi perfurado em cinco pontos equidistantes a um metro do outro (Figura 2). Em

seguida, com o uso de uma pá, também de aço inoxidável, foram retiradas cinco subamostras em profundidade de 0 a 20 cm, que depois de homogeneizadas, formaram uma amostra composta, de acordo com Bocardi, (2019).



Figura 2: Esquematização do local de coleta. Fonte: Dal Cortivo, 2023.

Em laboratório, as amostras foram conservadas conforme as análises a serem realizadas, as amostras foram submetidas à secagem em ar por 30 dias, remoção dos inertes, desagregação da amostra com o uso de almofariz e pistilo e peneiramento em peneira de 2 mm, obtendo a fração de TFSA (terra fina seca ao ar), armazenadas em frascos de plástico com tampa para a utilização nas análises, assim como as amostras destinadas às análises orgânicas que foram armazenadas em recipientes de vidro.

Granulometria, dispersão e separação das frações do solo

A análise de granulometria foi realizada pelo método da pipeta (Teixeira et al., 2017) que consiste na dispersão mecânica e estabilização da amostra por meio de agitação em solução dispersante adequada, seguida da separação das frações por peneiramento e sedimentação, e por mensuração através de pesagem após secagem em estufa.

Para isso, pesou-se 20 g de solo (TFSA) em frascos com tampa, adicionou-se 100 mL de água deionizada, 10 mL de solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} e 4 esferas de vidro para melhorar a dispersão. Os frascos foram devidamente fechados e colocados em agitador

horizontal e agitados por 16 horas, a 150 ciclos por minuto. A separação da fração areia foi realizada por peneiramento com peneira de malha 0,053 mm, de modo que todo o conteúdo fosse transferido para proveta de 1000 mL sem que houvesse perdas.

A areia retirada da peneira foi transferida para uma lata limpa, previamente tarada e identificada. Após eliminar o excesso de água o material foi seco em estufa a 105°C por 24 horas. Para a determinação das frações silte e argila, mediu-se a temperatura da suspensão e da prova controle para calcular o tempo de sedimentação da fração silte, sendo 3 horas e 36 minutos para a temperatura de 23°C . Com o auxílio de um bastão agitou-se a suspensão por 1 minuto, em seguida, pipetou-se 25 mL da suspensão argila + silte, após o período de sedimentação do silte, pipetou-se novamente 25 mL da suspensão argila, ambos a 5 cm de profundidade, o material foi transferido para uma béquer limpo, previamente tarado e identificado.

As frações foram secas em estufa a 105°C por 24 horas. Além disso, foram secos em estufa a 105°C por 24 horas, aproximadamente 5 gramas de solo (TFSA) em béquer limpo, previamente tarado e identificado, para determinação da sua umidade residual. Após secagem, resfriamento e pesagem, calcularam-se

as concentrações utilizando-se o somatório das massas das frações de acordo com a Equação (1). As concentrações da areia total, argila e silte foram determinadas através das Equações (2), (3) e (4), respectivamente.

$$S_m = \left(\frac{m_a \times f}{m_i} \right) + \left(\frac{(m_{sa} - m_{ar}) \times f}{m_i \times R_v} \right) + \left(\frac{(m_{ar} - m_{br}) \times f}{m_i \times R_v} \right) \quad (1)$$

$$T_a = \left(\frac{m_a \times f}{m_i} \right) \times \left(\frac{1000}{S_m} \right) \quad (2)$$

$$T_s = \left(\frac{(m_{sa} - m_{ar}) \times f}{m_i \times R_v} \right) \times \left(\frac{1000}{S_m} \right) \quad (3)$$

$$T_{arg} = \left(\frac{(m_{ar} - m_{br}) \times f}{m_i \times R_v} \right) \times \left(\frac{1000}{S_m} \right) \quad (4)$$

Em que:

f: fator de correção de umidade para a massa inicial.

m_a : massa da areia total, em g;

m_{sa} : massa de silte + argila, seca em estufa, em g;

m_{ar} : massa de argila, seca em estufa, em g;

m_{br} : massa do controle, seca em estufa, em g;

m_i : massa inicial da amostra, em g;

R_v : razão do volume pipetado para o volume total da proveta;

S_m : Somatório das massas das frações, em g;

T_a : concentração de areia, em g kg⁻¹;

T_{arg} : concentração de argila, em g kg⁻¹;

T_s : concentração de silte, em g kg⁻¹;

A metodologia consistiu na dispersão dos solos que tem por finalidade a destruição dos agregados do solo, transformando-os em partículas individualizadas, que deverão permanecer em suspensão estável propiciando a separação das frações areia, silte e argila. A separação foi realizada de acordo com metodologia de Gee e Bauder (1986) e de acordo com a Lei de Stokes, descrita por Lima e Luz (2001).

Na separação das frações do solo é necessária a oxidação da matéria orgânica com a finalidade facilitar a dispersão da argila e a remoção de colóides orgânicos. Pesou em béquer de vidro, 30 g de TFSA e em banho-maria a 70°C realizou a remoção da matéria orgânica através da adição de pequenas quantidades de água oxigenada 30 volumes, agitando continuamente com bastão de vidro até o término da efervescência. Ao final, evaporou o excesso de água oxigenada até a formação de um resíduo seco.

O solo seco foi transferido para frasco de vidro com tampa utilizando 100 mL de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹ e colocou-se em agitador mecânico por 16 horas. Após agitação, o conteúdo passou por peneira com malhas de 0,05 mm, restando-se a fração areia, o peneirado foi recolhido em provetas de 1000 mL. A fração areia foi lavada e colocada em béquer para secagem em estufa a 70 °C, após a secagem, foram acondicionadas em frascos identificados.

As provetas contendo a argila e silte foram completadas com água deionizada para separação das frações por sedimentação com base na lei de Stoke (a velocidade de sedimentação das partículas de silte a 25 °C é de 1 cm a cada 42 minutos). Após o tempo necessário para realizar a sedimentação do silte, com o uso de um sifão, transferiu-se a fração argila para baldes. Em seguida, completou-se a provetas utilizando água pH 10 (1 g de Na₂CO₃ em 10 L de água) e realizou-se a agitação da suspensão.

A fração argila armazenada nos baldes foi floculada através do ajuste do pH da suspensão para 4 utilizando-se HCl 0,2 mol L⁻¹. Após a decantação da argila, retirou o excesso de água com o uso de sifão e transferiu-se a argila para béquer com revestimento de saco plástico para a secagem em estufa a 70 °C. Após a secagem triturou-se a argila em almofariz e acondicionou-se em frascos.

O sifonamento foi realizado até a suspensão sobrenadante ficar clara, depois disso, a fração silte foi transferida para um béquer com revestimento de saco plástico para a secagem em estufa a 70 °C. A dispersão e separação das frações do solo foram realizadas em duplicadas.

Determinação das concentrações dos íons metálicos pseudototais

Embora não seja capaz de se extrair os teores totais dos íons metálicos devido às partes praticamente indisponíveis é possível obter teores próximos do total, denominado pseudototal. Desta forma, com análise em triplicata, utilizamos o método da *United State Environmental Protection Agency* (USEPA) 3051a (USEPA, 2007). Onde se emprega uma digestão ácida que dissolve elementos pseudototais da amostra para obtenção dos íons de interesse.

Para a digestão foi transferido aos tubos de teflon, 0,4000 g de amostra pulverizada juntamente com 9 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de HCl concentrado. Os tubos foram

fechados e levados ao forno de micro-ondas (MARS 6 CEM), potência 1200 W. A mistura foi aquecida por 15 minutos na rampa de aquecimento até atingir a temperatura de 175°C, a temperatura manteve-se por mais 4 min e 30 s. Após o resfriamento as amostras foram filtradas com papel de filtro de faixa lenta. Posteriormente os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), marca Varian e modelo spectra AA-220, utilizando-se as condições experimentais adequadas para cada elemento de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros instrumentais para análise de íons metálicos em solo por FAAS

Metais	λ (nm)	i (mA)	Fenda (nm)	Chama
Al	309,3	10	0,5	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Cd	228,8	4	0,5	Ar/C ₂ H ₂
Cr	357,9	7	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Cu	324,8	4	0,5	Ar/C ₂ H ₂
Fe	248,3	5	0,2	Ar/C ₂ H ₂
K	766,5	-	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Mg	766,5	-	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Mn	279,5	5	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Na	589,0	-	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Ni	232,0	4	0,2	Ar/C ₂ H ₂
Pb	283,3	10	0,5	Ar/C ₂ H ₂
Zn	213,9	5	1,0	Ar/C ₂ H ₂

Legenda: FAAS – Espectrofotômetro Absorção Atômica com Chama; λ (nm) – Comprimento de onda em Nanômetros; i (mA) – Corrente da Lâmpada em Miliampère; Fenda (nm) – Passagem da chama; N₂O – Óxido Nitroso; Ar – Ar atmosférico; C₂H₂ – Acetileno.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados pelas equações (5) e (6) (ANVISA, 2017).

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b1} \quad (5)$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{b1} \quad (6)$$

Onde s é o desvio padrão da leitura de 10 brancos e b1 o coeficiente angular da reta obtida através da curva de calibração de cada elemento.

Utilizou-se o Material de Referência Certificado CRM 049 Trace Metals – Sandy Clay I (CRM, 2016), para o controle de qualidade das análises dos íons pseudototais da fração TFSA,

visto que o CRM é para solos como um todo, não sendo ideal utilizá-lo nas demais frações.

Análise estatística

Os resultados obtidos foram analisados de acordo com a estatística descritiva para a caracterização das variáveis estudadas. Análises de componentes Principais (ACP) foram utilizadas para verificar a interação entre as variáveis estudadas (associação de variáveis) e reduzir a dimensão dos dados obtidos. A associação entre as variáveis foi feita através de correlação de *Pearson* com nível de confiança de 95%. Todas as análises foram realizadas utilizando-se o *software* STATISTICA 8.0.

Determinação dos valores de referência de qualidade (VRQ)

De acordo com a Resolução CONAMA N° 420 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009), o VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias (BRASIL, 2009).

Desta forma, para o cálculo do VRQ detectou-se e excluiu os valores extremos (*outliers*) superiores (OS) e inferiores (OI) através do percentil 75 (P75) e percentil 25 (P25) das concentrações de cada elemento, de acordo com as equações (7) e (8) (Reimann; Garrett, 2005; Ander et al., 2013):

$$OS = P75 + 1,5 \times (P75 - P25) \quad (7)$$

$$OI = P25 - 1,5 \times (P75 - P25) \quad (8)$$

Após a exclusão dos *outliers* os VRQ foram calculados para o percentil 75 e percentil 90, os elementos em que parte dos resultados foram inferiores ao Limite de Quantificação Praticável (LQP), consideraram-se como resultado na matriz de dados o valor LQP/2, de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009).

Resultados e discussão

Frações granulométricas do solo

A composição mineralógica das argilas dos Neossolos, Latossolos e Nitossolos, apresentaram maior frequência de caulinita, hematita, magnetita, quartzo, além de, gibbsita e

micas. Nos Gleissolos verificou-se a presença de caulinita, quartzo vermiculita, anatásio e rutilo.

Houve uma predominância das texturas argilosa e muito argilosa (77,8%), e de menor predominância, a textura siltosa (22,2%), de acordo com o grupamento textural da EMBRAPA (2018). A predominância da textura argilosa demonstra o alto grau de intemperismo e elevado desenvolvimento pedogenético dos solos da região (Bocardi, 2019; Rocha et al., 2016). Os atributos referentes à textura do solo foram somente separados de acordo com a classe de solo (Figura 3), por serem umas das características físicas mais estáveis do solo.

Os Neossolos apresentaram os maiores teores de areia e os Latossolos e Nitossolos apresentaram os menores teores. Os teores de areia superiores nos Neossolos se justificam pelas alterações menos expressivas no material de origem, já os Latossolos e Nitossolos possuem alterações mais enérgicas com predomínio de frações mais finas (Santos et al., 2018).

Em relação ao percentual de argila, os Latossolos e Nitossolos foram os que

apresentação os maiores teores dentre as classes de solo analisadas. Os Latossolos e Nitossolos apresentam textura argilosa ou muito argilosa (teores de argila iguais ou superiores a 350 g kg⁻¹ de TFSA) (Santos et al., 2018), em conformidade com os resultados obtidos.

Os Latossolos e Nitossolos foram classificados como argilosos por apresentarem em média 54,80% e 48,72% de argila, respectivamente. Os Neossolos e Gleissolos apresentaram menores teores de argila em relação as demais classes. De acordo com Lier (2010) somente solos mais jovens possuem elevada proporção de silte e baixos teores de argila. Já de acordo com Bertoni e Lombardi Neto (2008) a erodibilidade apresenta maior influência na determinação da perda de solo principalmente em áreas oriundas de solos com horizonte subsuperficial com acúmulo de argila.

Logo, os baixos teores de silte nos Latossolos e Nitossolos estão associados ao avançado estágio de intemperização, como resultado de enérgicas transformações no material constitutivo (Santos et al., 2018).

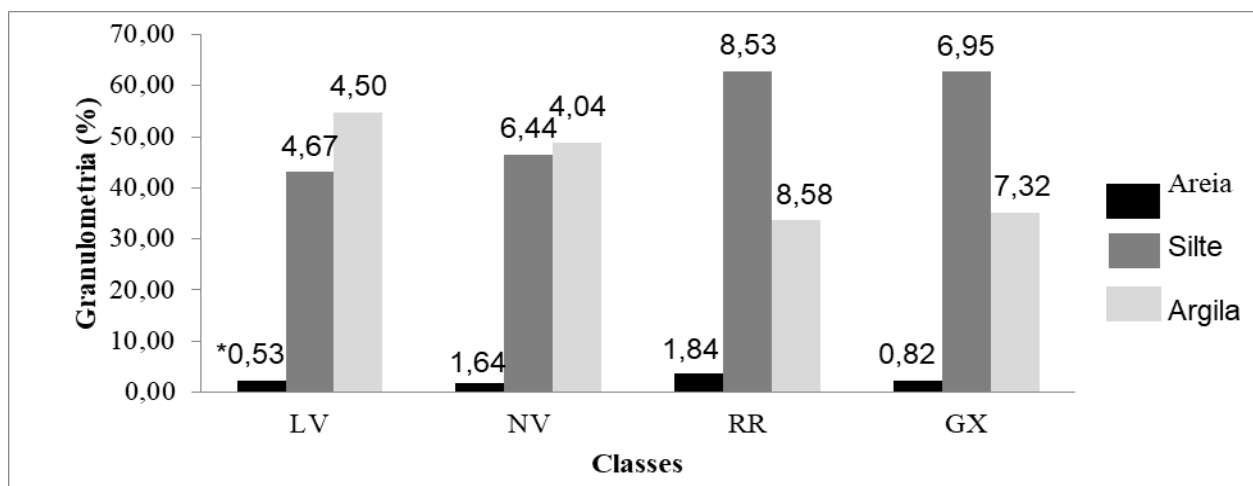


Figura 3: Distribuição da granulometria de acordo com as classes de solo. Legenda: *desvio Padrão.

Teores de íons metálicos

Na Tabela 3 encontram-se os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada elemento analisado. Para Cd os teores foram baixos, principalmente nos Gleissolos, enquanto as leituras de Pb ficaram abaixo do LD em todos os solos.

Os valores de recuperação dos íons metálicos por meio de leitura do Material de Referência Certificado CRM 049 (CRM, 2016) listados na Tabela 3, podem ser considerados satisfatórios para os elementos: Al, Cd, Cr, Cu,

Fe, K, Mg, Mn, Ni, e Zn, com exceção do Pb que apresentou uma recuperação muito baixa, demonstrando que a metodologia analítica não mostrou eficiência adequada para este elemento, assim, os teores encontrados nos solos também não seriam confiáveis, justificando os teores abaixo do LD para este elemento.

As concentrações médias pseudototal para as frações TFSA, areia, silte e argila, dos íons metálicos dos solos agrícolas e de mata no entorno e do Parque Nacional do Iguaçu-PR, estão apresentados da Tabela 4.

De modo geral, os valores médios pseudototais encontrados na fração TFSA de solos de mata, são superiores aos valores determinados nos demais estados. Logo ao compararem-se tais valores com os apresentados por Bocardi (2019) que são da mesma região de estudo e Althaus et al. (2018), pode-se verificar concordância com estes estudos, isso porque ambos os solos são originários de rochas basálticas.

Com base nos resultados encontrados, percebe-se que as práticas de manejos e as técnicas de cultivo utilizadas na área de estudo, como aplicação de fertilizantes, corretivos e operações agrícolas, não impactaram negativamente nas características físicas e químicas do solo, conforme apontado por Lima et al., (2022a) e Teixeira et al., (2022).

Ao considerar-se os diferentes usos, os teores dos íons metálicos são semelhantes ou superiores em alguns solos de mata em relação aos solos agrícolas. Mattias et al. (2010), Basso et al. (2012) e Santos (2014), encontraram uma situação semelhante e relacionaram ao fato dos solos serem originários de basalto, rocha rica em minerais ferromagnesianos, que no processo de intemperismo dão origem a vários minerais de argila e óxidos ricos em metais.

O cultivo intensivo dos solos com a utilização de insumos agrícolas (fertilizantes e pesticidas) pode aumentar a disponibilidade de íons metálicos para as culturas (Mendes et al., 2010). Para os elementos Al, Cr e K, os teores nos solos de agricultura foram superiores ao de mata, que pode ser um enriquecimento oriundo de produtos da agricultura. Para os elementos Fe, Mn, Ni e Zn, os teores foram superiores nos solos de mata, demonstrando a riqueza destes íons nestes solos e possível absorção pelas culturas.

Tabela 3: Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) por FAAS e percentual de recuperação do CRM.

Metais	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Recuperação CRM (%)
Al	2,611	7,912	69,23
Cd	0,028	0,084	78,89
Cr	0,074	0,225	59,24
Cu	0,036	0,110	99,18
Fe	0,075	0,227	104,11
K	0,133	0,403	78,87
Mg	0,020	0,059	92,90
Mn	0,014	0,043	102,91
Na	0,676	2,049	102,16
Ni	0,043	0,130	93,02
Pb	0,026	0,078	8,20
Zn	0,072	0,219	105,35

Tabela 4: Média da concentração de íons metálicos pseudototais nas frações TFSA, argila, silte e areia das 8 amostras de solos agrícola e 8 amostras de solos de mata no entorno do Parque Nacional do Iguaçu-PR.

Metal	Areia Pseudototal		Silte Pseudototal		Argila Pseudototal		TFSA Pseudototal		TFSA - valores nacionais Pseudototal				
	Ma.	Ag.	Ma.	Ag.	Ma.	Ag.	Ma.	Ag.	BP3 ¹	MT/RO ²	PR ³	MG ⁴	RS ⁵
Al*	13,53	14,16	09,07	09,81	36,46	36,29	13,75	13,54	09,30	-	-	87,96	-
Cd	03,40	01,48	00,66	00,74	00,56	00,29	00,50	00,85	00,70	<LQ	00,60	00,75	00,40
Cr	258,0	316,12	43,48	43,79	45,40	38,53	60,62	85,29	41,80	39,40	44,20	131,09	50,00
Cu	218,0	130,21	140,51	140,42	105,35	91,14	142,8	157,95	80,90	16,50	12,10	23,20	100,00
Fe*	131,9	112,41	84,29	70,35	106,03	101,50	93,13	95,58	19,00	-	-	66,44	-
K*	00,24	00,24	00,14	00,13	00,40	00,54	00,34	00,56	00,20	-	-	-	-
Mg*	00,70	00,50	00,72	00,37	00,53	00,27	00,39	00,40	00,60	-	-	-	-
Mn	1873	1622	1383	947,5	789,7	924,1	1698	1326	1461	-	-	319,5	-
Ni	48,36	42,54	36,58	35,98	35,77	34,56	35,40	42,79	05,60	01,30	13,50	26,06	25,00
Zn	136,7	65,59	118,0	116,8	90,62	88,25	110,9	89,02	48,50	06,80	30,40	26,54	81,00
ΣT	148.938	129.485	95.938	81.946	144.490	139.782	109.658	111.780	-	-	-	-	-

(*) Resultados apresentados em g kg⁻¹ para Al, Fe, K e Mg, e em mg kg⁻¹ para os demais elementos. Ma. – Mata; Ag. – Agricultura; ΣT – Somatório das concentrações dos elementos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Zn. ⁽¹⁾Solos basáltico da Bacia do Paraná 3 (Bocardi, 2019). ⁽²⁾(Santos; Alleoni, 2012). ⁽³⁾Planície Litorânea (Melo et al., 2017). ⁽⁴⁾(COPAM, 2010). ⁽⁵⁾Solos basálticos do RS (Althaus et al., 2018).

Quando analisados os teores dos íons metálicos em relação às frações dos solos, observou-se uma maior concentração na fração areia, e isso pode estar relacionado com o material de origem, minerais ferrimagnéticos e a metodologia utilizada na separação das frações do solo.

Nalovic e Segalen (1973), ao estudarem minerais férricos e íons metálicos, observaram que nos minerais primários o ferro é principalmente ferroso e a soma dos íons metálicos são altos.

Camêlo (2013) observou correlações significativas entre a suscetibilidade magnética nas frações areia e argila e conteúdo de íons metálicos em Latossolos, confirmando a sua relação com minerais ferrimagnéticos. Segundo Silva, Junior e Costa (2010), no basalto, o elevado teor de Fe deve-se à presença dos minerais ferrimagnesianos e magnetita. De acordo com o autor, a magnetita é um mineral primário comum nas rochas magmáticas e durante o processo de intemperismo, tende a acumular-se nas frações mais grosseiras dos solos, justificando os teores elevados de metais na fração areia.

Fontes et al. (2000) ao analisarem a fração areia de solos ricos em Fe oriundos de rochas máficas, obtiveram, sem exceção, altos valores de magnetização, que possui relação com íons metálicos. A maghemita é um mineral ferrimagnético encontrado em solos de basalto e foi identificado com grandes picos na fração argila dos Neossolos, Nitossolos e Latossolos. Segundo Nalovic e Segalen (1973), este mineral é rico em íons metálicos e pode conter em torno de 25 vezes mais Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn em relação à Hematita e Goetita, que são minerais secundários presentes na fração argila.

Deste modo, os altos teores de metais na fração areia, podem estar relacionados com minerais primários ferromagnéticos ricos em íons metálicos, que podem ser resistentes ao intemperismo, justificando os altos teores nessa fração mesmo em solos altamente intemperizados.

Melo et al. (2001) também verificaram a relação entre óxidos de ferro e microelementos, fato comprovado pelos altos coeficientes de correlação entre os teores de Fe e teores de Mn, Zn, Pb, Ni e Cr. De acordo com Kabata-Pendias (2011), os óxidos de Fe geralmente têm um alta superfície específica (até $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e, portanto, uma alta afinidade para a adsorção de íons. As partículas de argila possuem área superficial específica muito grande, o que lhes dá uma

enorme capacidade de adsorver água e outras substâncias (Brady; Weil, 2013). Minerais silicatados na fração argila, matéria orgânica e os óxidos de Fe, Al e Mn podem aumentar a retenção de íons metálicos no solo (Melo; Alleoni, 2016).

Bai et al. (2016) ao estudarem a dinâmica espacial e temporal da poluição por metais pesados observaram correlações positivas entre silte e argila com íons metálicos pseudototais (Pb, Cu, Zn, Cr e Ni). Na fração argila, a presença de minerais de Fe com alta superfície específica e alto teor de elementos, pode ser uma justificativa aos altos teores de íons metálicos encontrados nessa fração. Desta forma, o material de origem e os minerais presentes nos solos podem ter um importante papel e influenciar o comportamento dos íons metálicos mesmo em solos altamente intemperizados como os Latossolos.

Além disso, uma possibilidade para os baixos teores nas frações mais finas (argila e silte) em relação a areia, pode ser a metodologia utilizada para a separação das frações dos solos. Na metodologia empregada utiliza-se o NaOH para realizar a dispersão do solo, contudo, o NaOH é empregado como extrator de metais em matrizes sólidas. Um dos métodos mais utilizados de extração sequencial de metais é o de Sposito et al. (1982), neste, utiliza-se o NaOH para extração de metais da fração adsorvida.

Costa (2005) também utilizou NaOH na extração sequencial de metais na forma orgânica de solos. Ou seja, o NaOH pode estar promovendo a perda de íons nas frações silte e argila pelo processo de separação das frações do solo, através do arraste dos metais para a solução, o que pode não acontecer com a fração areia, contudo, não foi possível mensurar e nem identificar quanto às perdas representam da concentração total.

Correlação de metais nas diferentes frações do solo

A ACP foi realizada para cada fração do solo, reunindo todos os íons metálicos (Figura 4), as ACPs explicaram 67%, 59%, 75% e 62%, para as frações TFSA, areia, silte e argila, respectivamente.

A ACP da fração TFSA (Figura 4a) subdividiu os elementos em dois grupos (B1 e B2) e separou dois elementos (Al e K) que não tiveram correlações com os demais. O grupo B1 é formado pelos elementos Fe, Ni, Cu, Mn, Mg e Zn que se correlacionaram entre si, e o grupo B2 é

composto pelos elementos Cr e Cd, pois ambos os elementos tiveram correlações significativas com o Ni ($r = 0,0598$, $r = 0,633$, respectivamente). Com exceção das correlações entre Fe/Mg e Ni/Fe, as demais correlações significativas da fração TFSA, também foram identificadas por Bocardi (2019) na fração TFSA de solos de mata. De acordo com a autora, essas correlações estão relacionadas à afinidade geoquímica dos elementos.

As afinidades geoquímicas, de acordo com Pomerol et al. (2013), foram definidas por Goldschmidt em 1945, através do agrupamento dos elementos químicos em quatro grandes famílias geológicas: atmófilos, litófilos, calcófilos e siderófilos. Os atmófilos são os elementos da atmosfera e da hidrosfera; os litófilos são elementos preferencialmente localizados nas rochas com afinidade pela sílica; os calcófilos são elementos localizados no manto inferior; e os siderófilos elementos localizados no núcleo e preferencialmente associados ao ferro. Alguns elementos encontram-se em diferentes grupos, ao passo que outros pertencem a uma só família.

Considerando-se o valor mínimo de $r = 0,7$ na fração TFSA foram identificadas correlações calcófilas: Cu/Zn, Cu/Ni, Cu/Fe, Ni/Fe e Zn/Fe; e correlações litófilas: Mn/Mg, Mn/Fe, Zn/Mn e Fe/Mg. Além disso, a associação entre íons metálicos é facilitada quando substituição entre os elementos é possível. Segundo Klein e Dutrow (2012), a substituição ampla entre íons é possível se a diferença de tamanho entre os íons (ou átomos) que se substituem for menor que 15%, se a diferença dos raios dos elementos for entre 15 e 30%, a substituição é limitada ou rara, e se os raios diferem em mais de 30% a substituição é fraca ou inexistente. Klein e Dutrow (2012) ainda destaca que a substituição é mais possível quando as cargas dos íons envolvidos na substituição são as mesmas.

Considerando o valor mínimo de $r = 0,7$ para as correlações entre os elementos da fração TFSA (Tabela 5), têm-se as seguintes relações, com os respectivos percentuais entre parênteses de diferença entre os raios iônicos dos elementos envolvidos: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Ni^{2+} (18,75%), Fe^{2+} (9,37%); $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (8,79%), Fe^{2+} (4,60%); $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (10,34%); $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (4,40%), Mg^{2+} (14,29%); $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (10,34%). Todas as correlações positivas nesta fração possuíram diferença inferior a 30% entre os raios iônicos dos elementos envolvidos.

A ACP da fração areia (Figura 4b) também subdividiu os elementos em dois grupos (B1 e B2) e separou os elementos Fe, Cr e Cd dos demais. O Fe por estar correlacionado com Al e Ni, elementos contidos em ambos os grupos formados. O Cr apresentou correlações positivas somente com o Fe ($r = 0,584$) e o Cd não teve correlações com os demais elementos. O grupo B1 ficou composto pelos elementos Zn, Ni, Cu e Mn, elementos que possuem correlações positivas entre si, afinidades geoquímicas e substituição entre os elementos possíveis. Considerando-se o valor mínimo de $r = 0,7$ foram identificadas correlações calcófilas: Cu/Zn, Zn/Ni; e correlações litófilas: Cu/Mn, Zn/Mn e Ni/Mn. Todas as diferenças entre os raios iônicos dos elementos envolvidos foram inferiores a 15%: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Mn^{2+} (5,21%); Zn^{2+}/Ni (6,02%), Mn^{2+} (8,79%); $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (14,28%). As demais correlações positivas desta fração apresentaram diferença entre os raios iônicos inferiores a 30%. No grupo B2 o K se correlacionou positivamente com o Mg ($r = 0,676$) e Al ($r = 0,627$).

A ACP da fração silte (Figura 4c) também dividiu os elementos em dois grupos (B1 e B2), além de separar os elementos Al e Cr. O Cr por não possuir correlações significativas com os demais elementos e o Al por possuir correlações significativas com elementos de ambos os grupos.

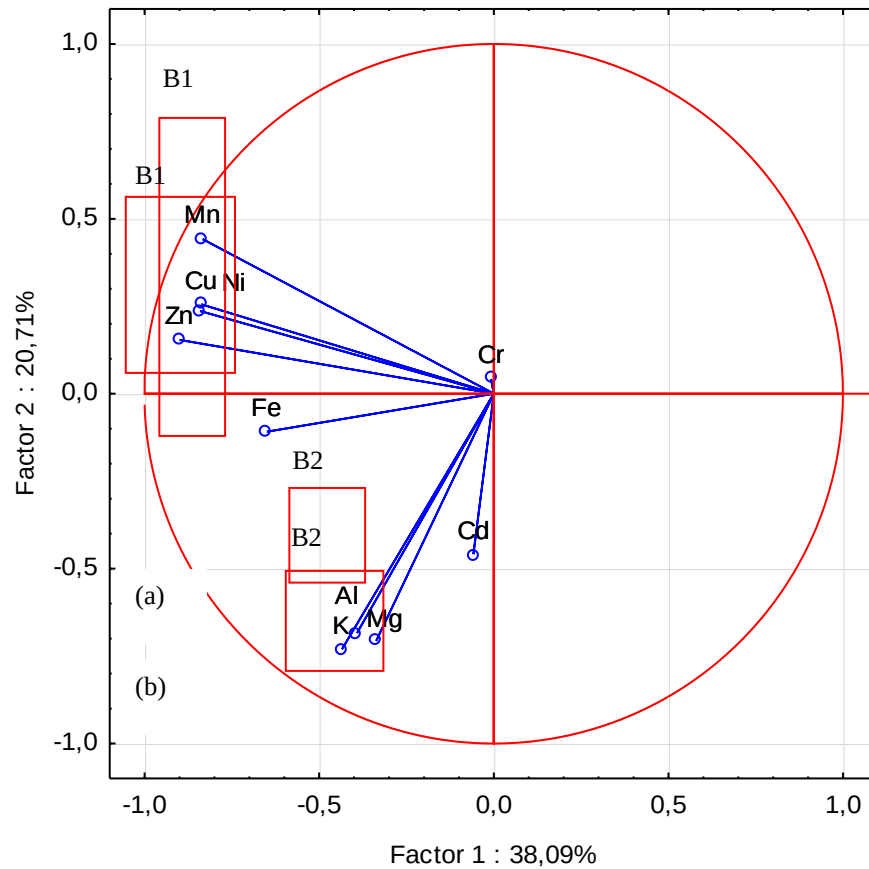
O grupo B1, agrupou os elementos Fe, Ni, Zn, Mn, Cu e Cd por possuírem correlações positivas entre si, afinidades geoquímicas e substituição entre os elementos possíveis. Nesta fração foram identificadas correlações calcófilas significativas, considerando o valor mínimo de $r = 0,7$: Cu/Zn, Cu/Ni, Cu/Fe, Zn/Ni, Ni/Fe; e correlações litófilas: Zn/Mn, Zn/Al, Ni/Mn, Ni/Al, Mn/Fe, Fe/Al, e K/Al. Além disso, as diferenças entre os raios iônicos dos elementos envolvidos foram inferiores a 30%: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Ni^{2+} (18,75%), Fe^{2+} (9,37%); Zn^{2+}/Ni (6,02%), Mn^{2+} (8,79%); $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (14,28), Fe^{2+} (10,34%), Al^{3+} (26,92%); $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (4,39); $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ (14,92); com exceção as correlações do K com Mg e Al, e Zn com Al. O grupo B2 os elementos Mg e K, se agruparam por se correlacionarem positivamente entre si e possuir afinidades geoquímicas correlações litófilas: K/Mg.

A ACP da fração argila (Figura 4d) agrupou os elementos em dois grupos (B1 e B2). O grupo B1 composto pelos elementos Ni e Cu e o grupo B2 pelos elementos Zn, K, Fe e Mn, por possuírem correlações positivas entre os

elementos. O Al foi o único elemento que não apresentou correlações com os demais, e o Cd, Cr e Mg tiveram correlações entre si (Cd/Cr) e com elementos de ambos os grupos (Cd/Fe; Cr/Ni; Mg/Cu, Zn e Mn). Nesta fração, considerando o valor mínimo de $r = 0,7$, foram identificadas correlações calcófilas: Cd/Fe, Cu/Zn, Cu/Ni;

correlações litófilas: Zn/Mn, Zn/K, Mn/Fe e Mn/Fe. As diferenças entre os raios iônicos entre os elementos foram inferiores a 30%: $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ (13,54%), Ni^{2+} (18,75); $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (8,79%); $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ (4,39); com exceção as correlações do K/Zn e Mn; e Cd/Fe.

a)



b)

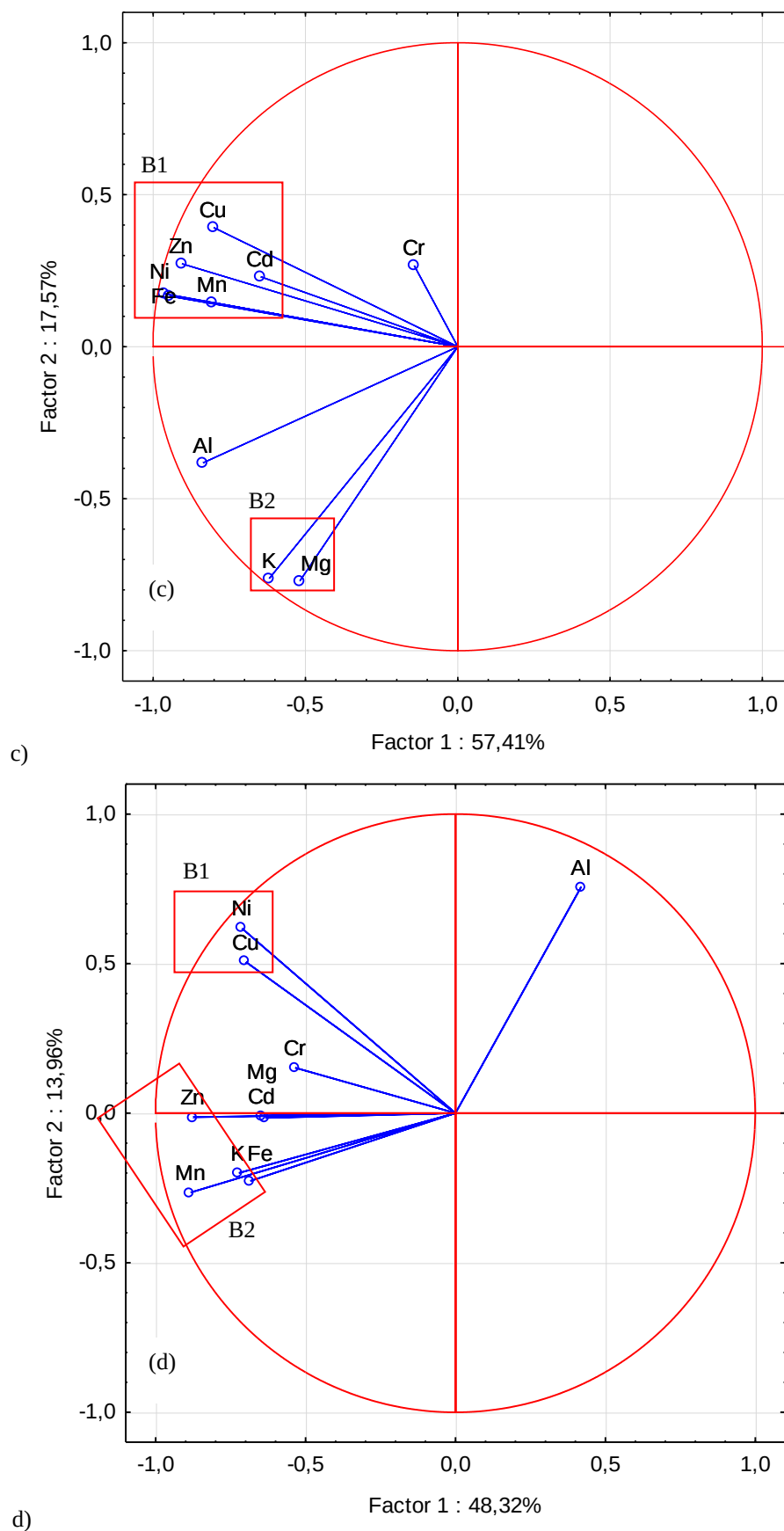


Figura 4: Gráficos de ACPs das frações TFSA, areia, silte e argila dos elementos avaliados.
 Legenda: ACPs das frações (a) TFSA, (b) areia, (c) silte, (d) argila.

VRQ para metais nos solos do Parque Nacional do Iguaçu-PR

Os Valores de Referência de Qualidade no percentil 75 (P75) e percentil 90 (P90), calculados a partir dos teores pseudototais da fração TFSA dos solos de mata (LV, NV, RR, GX), e valores de prevenção e investigação de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009) estão apresentados na Tabela 5.

Os metais Cd e Zn apresentaram VRQ abaixo do valor de prevenção estabelecido pela Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009). No entanto Cr, Cu e Ni apresentaram VRQ, principalmente no P90, bastante acima do valor de prevenção, além disso, para o Cu o VRQ no

percentil 90 ficou acima do valor de investigação para a agricultura.

Nessa perspectiva, Santos e Alleoni (2012), desenvolveram estudos em solos de Mato Grosso e Rondônia, e também obtiveram os VRQs baseando-se no quartil superior elevados. Paye et al. (2010), estabeleceram o percentil 90 para na obtenção dos VRQs no Estado do Espírito Santo e observaram que o valor praticamente duplica em relação ao percentil 75, para a maioria dos metais analisados. Entretanto, esses autores utilizaram uma extração total (método EPA 3052) em suas amostras, o que pode interferir nos VRQs.

Tabela 5: VRQ para os solos do Parque Nacional do Iguaçu-PR e valores de investigação e prevenção de acordo com a Resolução CONAMA N° 420 (BRASIL, 2009) em mg kg⁻¹.

Metal	N	Outliers	P75	P90	VP ¹	VI ¹		
						Agr.	Res.	Ind.
Cd	7	0	1,00	1,16	1,30	3,00	8,00	20,00
Cr	8	0	73,35	105,88	75,00	150,00	300,00	400,00
Cu	8	0	203,30	226,96	60,00	200,00	400,00	600,00
Ni	8	0	45,26	47,48	30,00	70,00	100,00	130,00
Zn	8	0	152,12	188,02	300,00	450,00	1000,00	2000,00

Legenda: VRQ – valores de referência de qualidade; N – Número de dados utilizados para o cálculo do VRQ; P75 – VRQ a partir do percentil 75; P90 – VRQ a partir do percentil 90; VP – valores de prevenção; VI – valores de investigação. Agr – agricultura; Res. – residencial; Ind. – industrial.

¹(BRASIL, 2009).

Situação semelhante foi reportada por Althaus et al. (2018), onde os VRQ no P90 para Cr, Cu e Ni também apresentaram valores superiores aos de prevenção. O autor ainda menciona que 43% dos solos do Rio Grande do Sul (desenvolvidos sobre basalto) estão “naturalmente contaminados” por algum metal.

O VRQ no P90 também ficou acima do valor de prevenção para os elementos Cd, Cr e Ni para a planície litorânea do Paraná (Buschle, 2013). Ao comparar os VRQ dos solos do Parque Nacional do Iguaçu e demais localidades, é possível verificar que os valores são mais próximos aos estudos com solos oriundos de basalto, mesmo assim, os VRQ podem variar entre estudos com solos de mesma origem geológica, isso pode estar relacionado com a metodologia analítica, amostragem, números de dados, classes de solos, dentre outros. Destacando a importância de levantamento regional dos VRQ,

de acordo com os materiais originais, condições pedogeomorfológicas e pedoclimáticas.

Pelo baixo número de amostras de solos naturais, tem se dificuldade em calcular o VRQ dos metais por classe de solos, porém, é possível inferir quais classes de solos influenciaram mais nos VRQ obtidos. Na Tabela 6 encontram-se os VRQ e os teores médios dos metais por classe de solo. É possível verificar que o VRQ para o Cd sofreu grande influência dos Gleissolos, que apresentaram teores de Cd acima da média total, em relação às demais classes. O VRQ do Cr foi influenciado pelos teores dos Latossolos e Nitossolos, estes solos apresentaram teores de Cr superiores às demais classes analisadas.

O teor médio de Cu para os Neossolos, Nitossolos e Latossolos são muito superiores aos teores encontrados nos Gleissolos, desta forma, o VRQ determinado pode não ser adequado para estes solos por apresentarem teores de Cu

inferiores às demais classes. Bocardi (2019), também obteve teores de Cu inferiores em Gleissolos ($<40 \text{ mg kg}^{-1}$), em conformidade com os resultados obtidos.

Os teores médios de Zn nos Neossolos, Nitossolos e Latossolos são mais que o quadruplo do teor nos Gleissolos, desta forma, o VRQ

também pode não ser adequado para essa classe de solo, por apresentarem teores de Zn inferiores às demais. Bocardi (2019) também encontrou teores inferiores de Zn ($<20 \text{ mg kg}^{-1}$) nos Gleissolos em relação aos demais.

Tabela 6: VRQ e teores médios dos metais dos solos de mata de acordo com as classes.

Metal	VRQ		Teores médios para os solos				
	P75	P90	RR	NV	LV	GX	Total
Cd	1,00	1,16	0,50	0,48	0,66	1,16	0,70
Cr	73,35	105,88	54,53	69,21	78,45	40,29	60,62
Cu	203,30	226,96	191,02	175,62	145,90	58,72	142,81
Ni	45,26	47,48	42,17	40,02	36,51	22,91	35,40
Zn	152,12	188,02	174,25	124,77	112,25	32,24	110,88

Pode-se inferir que a interpretação dos dados de VRQ podem não ser adequados para todas as classes de solo, uma vez que, cada classe possui características e comportamentos próprios, que influenciam na dinâmica dos íons metálicos nos solos. Nos Gleissolos, por exemplo, os processos envolvidos na formação são muito distintos, sobretudo pela influência do hidromorfismo, afetando muito nos teores de metais, sobretudo pelas reações de oxirredução que ocorrem em solos hidromórficos. Desta forma, além de determinar os VRQ de acordo com o material de origem, clima, região, características pedogenéticas, este levantamento deveria levar em consideração as classes de solos e para melhor adequação a realidade de cada região a legislação vigente deveria propor que a determinação dos VRQ de acordo com as classes de solos.

Os teores de Cd, Cr e Ni para os RR ficaram acima dos VRQ determinado e acima do VP da legislação. Estes teores elevados podem estar relacionados ao material de origem rico em nutrientes e/ou enriquecimento oriundo dos fertilizantes utilizados na agricultura. Somente os RR ultrapassaram o VRQ no P75, mas ficou de acordo com o P90, isso porque estes solos possuem elevado teor de Zn provenientes das rochas basálticas.

Conclusões

De modo geral, os valores médios dos metais pseudototais encontrados na fração TFSA de solos de mata, são próximos somente aos estudos com solos de mesma origem geológica.

Já, ao considerar os diferentes usos, os teores de Al, Cr e K, nos solos de agricultura foram superiores ao de mata e para os elementos Fe, Mn, Ni e Zn, os teores foram superiores nos solos de mata, demonstrando a riqueza destes íons nestes solos.

Os teores de íons metálicos se concentraram na fração areia e isso pode estar relacionado com o material de origem, minerais ferrimagnéticos e metodologia utilizada na separação das frações do solo. Para estudos futuros aprofundar a interferência do processo de separação das frações nos teores dos íons metálicos, que pode ter causado a perda de íons metálicos durante o processo.

Os VRQ no percentil 75 (P75) foram Cd (1,00), Cr (73,35), Cu (203,30), Ni (45,26), Zn (152,12) e para o percentil 90 (P90) foram Cd (1,16), Cr (105,88), Cu (226,96), Ni (47,48), Zn (188,02). Os valores encontrados ficaram próximos aos estudos com solos oriundos de basalto, mesmo assim, os VRQ variaram entre estes estudos, destacando a importância de levantamento regional, de acordo com os materiais originais, condições pedogeomorfológicas e pedoclimáticas.

Com este estudo evidenciou-se a necessidade de se levar em consideração as classes de solos na determinação dos VRQ, desta forma, a legislação vigente deveria propor a determinação dos VRQ também de acordo com as classes de solos.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001Capes, CNPQ e UTFPR, Campus Medianeira.

Referências

- Adorno, B.R., Santos, L.A. C., Silva, A.C.L., Souza, M.M.O., Silva-Neto, C. M., 2022. O desmatamento, o uso do solo do cerrado e a incidência de leishmaniose visceral, malária e febre amarela no Estado de Goiás. *Revista Brasileira De Geografia Física*, 15(6), 2853–2865. Disponível: <https://doi.org/10.26848/rbgf.v15.6.p2853-2865>. Acesso: 23 jun 2023.
- ANVISA. Agência Nacional De Vigilância Sanitária, 2017. Resolução da diretoria colegiada – RDC N° 166, de 24 de julho de 2017. Diário Oficial da União n° 141, de 25 de julho de 2017.
- Alleoni, L.R.F., Iglesias, C.S.M., Mello, S.C., Camargo, O.A., Casagrande, J.C., Lavorenti, N.A., 2008. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 27(4), 729-737. Disponível: <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v27i4.1348>. Acesso: 12 set 2023.
- Alloway, B.J., 2010. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3 ed. New York: Springer.
- Alloway, B.J., 1995. Heavy metals in soil. Londres: Blackie Academic and Professional.
- Althaus, D., 2017. Teores Naturais e Efeitos da Adição de Metais Pesados em Solos do Estado do Rio Grande do Sul. 174 f. Dissertação (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Althaus, D., Gianello, C., Tedesco, M.J., Silva, K.J., Bissani, C.A., Felisberto, R., 2018. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 42, 1-15. Disponível: <https://doi.org/10.1590/18069657rbcS20160418>. Acesso: 23 jun 2023.
- Ander, E.L., Johnson, C.C., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., Nathanail, C.P., Lark, R.M., 2013. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Science of the Total Environment*, 454-455, 604–618. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.005>. Acesso: 24 jun 2023.
- Andrade, L.N., Leite, M.G.P., Bacellar, L.A.P., 2012. Composição mineralógica e geoquímica dos solos do parque estadual do Itacolomi – Ouro Preto/MG. *Quaternary and Environmental Geosciences*, Curitiba, 3(1-2), 1-8. Disponível: <http://dx.doi.org/10.5380/abequa.v3i1-2.16838>. Acesso: 24 jun 2023.
- Bai, J., Jia, J., Zhang, G., Zhao, Q., Lu, Q., Cui, B., Liu, X., 2016. Spatial and temporal dynamics of heavy metal pollution and source identification in sediment cores from the short-term flooding riparian wetlands in a Chinese delta. *Environmental Pollution*, 219, 1-10. Disponível: DOI: 10.1016/j.envpol.2016.05.016. Acesso: 25 jul 2023.
- Bertoni, J., Lombardi Neto, F., 2008. Conservação do solo. 6.ed. São Paulo, Ícone.
- Bordallo, S.U., Bueno, A.C., Ferreira, G.W., Bruna, E.D., Serpa, I.S., Brunetto, G., Comin, J.J., Lovato, P.E., Lourenzi, C.R., 2021. Soil chemical properties in vineyard areas in the southern region of the state of Santa Catarina, Brazil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 56, e01548. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S1678-3921.pab2021.v56.01548X>. Acesso: 25 jul 2023.
- Barreto, M.A.G., Gonçalves, M. F., Bezerra, R. M., Braga, F.S., Braga, T.G.M., Paiva, P.F.P.R., 2024. Contaminação por Metais Pesados no Canal do Jandiá, Município de Macapá-AP, Amazônia Brasileira. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, 18(2), e044041-16. Disponível: <https://doi.org/10.24857/rgsa.v18n2-039>. Acesso: 02 set 2023.
- Basso, C.J., Ceretta, C.A., Flores, E.M.M., Girotto, E., 2012. Teores totais de metais pesados nos solos após aplicação de dejetos líquidos de suínos. *Ciência Rural*, 42(4), 653-659. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782012000400012>. Acesso: 14 mar 2023.
- Bocardi, J.M.B., 2019. Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do Paraná. 106 f. Tese (Doutorado – Programa de

- Associação de Pós-Graduação em Química UEL – UEPG – UNICENTRO), Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava.
- Bocardi, J.M.B., Pletsch, L.P., Melo, V.F., Quináia, S.P., 2020. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. *Journal of Geochemical Exploration*, 217, 106591. Disponível: [10.1016/j.gexplo.2020.106591](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106591). Acesso: 14 jun 2023.
- Brady, N.C., Weil, R.R., 2013. Elementos da natureza e propriedades dos solos. 3 ed. Porto Alegre: Bookman.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2009. Resolução CONAMA N°. 420, de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 28 de dezembro 2009.
- Buschle, B.N., 2013. Valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos da planície litorânea do estado do Paraná. 41f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias), Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR.
- Camêlo, D.L., 2013. Mineralogia, suscetibilidade magnética e teores de fósforo e de elementos traço em Latossolos férricos e perférricos de Minas Gerais. 108 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG.
- Cassol, C.J., Cortivo, N.S.D., Pletsch, A.L., Costa Júnior, I.L., Gomes, F.A.L., 2018. Determinação de manganês disponível em solos de referência da Mesoregião Oeste do Paraná. *Realização*, 5(9), 21-27. Disponível: <https://doi.org/10.30612/re-ufgd.v5i9.8535>. Acesso: 14 jun 2023.
- Cassol, C.J., Cortivo, N.S.D., Pletsch, A.L., Costa Júnior, I.L., Bocardi, J. M. B., Alovisei, A.M.T., Fronza, F.L., 2020. Natural contents of metals in soils from basaltic origins in western Paraná, Brazil. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, 15(2), e6992. Disponível: <https://doi.org/10.5039/agraria.v15i2a6992>. Acesso: 14 jun 2023.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2014. Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. Diário Oficial – Poder Executivo – Seção I, São Paulo, SP, 21 de fevereiro de 2014.
- COPAM. Conselho Estadual de Política Ambiental, 2010. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH N° 02, de 29 de dezembro de 2010. Diário Executivo, Minas Gerais, MG, 29 de dezembro 2010.
- Costa, C.N., 2005. Disponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. 110 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Dal Cortivo, N.S., Costa Junior, I.L., Pletsch, A.L., 2023. Parâmetros Físico-Químicos em Diferentes Frações e Classes de Solos Florestais e Agrícolas, no Entorno do Parque Nacional do Iguaçu – Pr. Geoambiente Online, 47, 191-216.
- Santos, H.G., Jacomine, P.L.T., Anjos, L.H.C., Oliveira, V.Á., Lumberras, J.F., Coelho, M.R., Almeida, J.A., Araújo Filho, J.C., Oliveira, J.B, Cunha, T.J.F, 2018 . Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos. 5 ed. Brasília, DF: Embrapa.
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G, 2017. Manual de métodos de análise de solo. 3. Ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017.
- Ferreira, M.S., Fontes, M.P.F., Bellato, C.R., Marques Neto, J.O., Lima, H.N., Fendorf, S., 2021. Geochemical signatures and natural background values of rare earth elements in soils of Brazilian Amazon. *Environmental Pollution*, 277, e116743. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116743> . Acesso: 10 fev 2024.
- Fontes, M.P.F., Oliveira, T.S., Costa, L.M., Campos, A.A.G., 2000. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. *Geoderma*, 96(1-2), 81-99. Disponível: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00005-7). Acesso: 10 fev 2024.
- Freitas, I.C.V., Maldonado, A.C., Alvarenga, C.B., Camargo, R., Wendling, B., 2010. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficiente de isotermas de Freundlich e Langmuir. *Agropecuária Técnica*, 31(2), 155-163. Disponível: <https://doi.org/10.25066/agrotec.v31i2.4516>. Acesso: 14 set 2023.
- Freitas, L.G.B.G., Neves, M.A., Burak, D.L., Giannotti, J.D.G., 2022. Qualidade do solo sob depósitos de resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais. *Engenharia Sanitária*

- e Ambiental, 27(5), 883-891. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S1413-415220210271>. Acesso em: 08 fev 2024.
- Fronza, F.L., Rocha, A.S., Pletsch, A.L., 2022. Estimativa de perda de solos por erosão laminar em duas bacias hidrográficas do Oeste Paranaense. *Nature and Conservation*, 15(1), 129-140. Disponível: <https://doi.org/10.6008/cbpc2318-2881.2022.001.0012>. Acesso: 14 set 2023.
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis. In: Klute, A. (ed). *Methods of soil analysis*. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, p.383-412.
- Gujre, N., Mitra, S., Soni, A., Agnihotri, R., Rangan, L., Rene, E.R., Sharma, M.P., 2021. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes. *Chemosphere*, 262, 128013. Disponível: [10.1016/j.chemosphere.2020.128013](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128013). Acesso: 14 set 2023.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010). Disponível: <https://censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?uf=41&dados=10>. Acesso: 14 mar 2018.
- ICMBIO. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, 2014. Instrução normativa Nº 03, de 01 de setembro de 2014. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*.
- MINEROPAR. Minerais do Paraná, 2006. Atlas geomorfológico do Estado do Paraná Escala 1:250.000 – 1:500.000 modelos reduzidos. Curitiba, PR: Universidade Federal do Paraná.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4 ed. New York: CRC Press – Taylor and Francis Group.
- Klein, C., Dutrow, B., 2012. *Manual de ciências dos minerais*. 23 ed. Porto Alegre, RS: Bookman.
- Lier, Q.J.V., 2010. (Ed.). *Física do Solo*. 1 ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Lima, R.M.F., Luz, J.A.M., 2001. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. *Revista Escola de Minas*, 54(2), 155-159. disponível: <https://doi.org/10.1590/S0370-44672001000200014>. Acesso: 15 set 2023.
- Lima, A.F.L., Campos, M.C.C., Enck, B.F., Simões, W.S., Araújo, R.M., Santos, L.A.C., Cunha, J.M., 2022b. Physical soil attributes in áreas under orest/pasture conversion in northern Rondônia, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194, 34-43. Disponível: <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09682-y>. Acesso: 09 fev. 2024.
- Lima, A.F.L., Campos, M.C.C., Martins, T.S., Silva, G.A., Brito, W.B.M., Santos, L.A. C., Oliveira, I.A., Cunha, J.M., 2022a. Soil chemical attributes in areas under conversion from forest to pasture in southern Brazilian Amazon. *Scientific Reports*, 12, 22555. Disponível: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-25406-9>. Acesso: 10 fev 2024.
- Luchese, E.B., Favero, L.O.B., Lenzi, E., 2002. *Fundamentos da Química do Solo*. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Freitas Bastos.
- Mattias, J.L., Ceretta, C.A., Nesi, C.N., Girotto, E., Trentin, E.E., Lourenzi, C.R., Vieira, R.C.B., 2010. Copper, zinc and manganese in soils of two watersheds in Santa Catarina with intensive use of pig slurry. *Revista Brasileira de ciência do solo*, 34(4), 1445-1454. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000400040>. Acesso: 10 fev 2024.
- Melo, V.F., Alleoni, L.R.F., 2016. (Ed.). *Química e mineralogia do solo: parte II – aplicações*. 1 ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Melo, V.F., Buschle, B., Souza, L.C.P., Bonfleur, E.J., 2017. Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, 138-147. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.009>. Acesso: 15 set 2023.
- Melo, V.F., Fontes, M.P.F., Novais, R.F., Singh, B., Schaefer, C.E.G.R., 2001. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25, 19-32. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832001000100003>. Acesso: 14 jul 2023.
- Mendes, A.M.S., Duda, G.P., Nascimento, C.W.A., Lima, J.A.G., Medeiros, A.D.L., 2010. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14, 8, 791-796.
- Meurer, E.J., 2006. *Fundamentos de química do solo*. 3 ed. Porto Alegre, RS: Evangraf.

- Nalovic L., Segalen P., 1973. Relations entre le fer et les éléments traces de transition dans um certain nombre de minéraux ferifères. Cahiers ORSTOM, Série Pédologie, 11(2), 181-191.
- Nascimento Júnior, A.L., Paiva, A.Q., Souza, L.S., Souza Filho, L.F., Souza, L.D., Fernandes Filho, E.I., Schaefer, C.E.R.G., Silva, E.F., Fernandes, A.C.O., Xavier, E.I., 2021. Heavy metals distribution in different parts of cultivated and native plants and their relationship with soil content. International Journal of Environmental Science and Technology, 18, 225–240. Disponível: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02859-x>. Acesso: 10 fev 2024.
- Paye, H.S., 2008. Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State. 2008. 64 f. Dissertação (Mestrado em Fertilidade do solo e nutrição de plantas; Gênese, Morfologia e Classificação, Mineralogia, Química,) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- Paye, H.S., Mello, J.W.V., Abrahão, W.A.P., Fernandes Filho, E.I., Dias, L.C.P., Castro, M.L.O., Melo, S.B., França, M.M., 2010. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34, 2041-2051. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600028>. Acesso 09 fev 2024.
- Pomerol, C., Lagabriele, Y., Renard, M., Guillot, S., 2013. Princípios de geologia: técnicas, modelos e teorias. 14 ed. Porto Alegre, RS: Bookman.
- Preston, W., Nascimento, C.W.A., Biondi, C.M., Souza Junior, V.S., Silva, W.R., Ferreira, H.A., 2014. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 38, 1028-1037. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000300035>. Acesso: 14 set 2023.
- Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background - concept and reality. Science of the Total Environment, 350, 12-27. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>. Acesso: 12 set 2023.
- Ribeiro, A.C.P., Pletsch, A.L., Rocha, A.S., 2022. Comparação de Metodologias para Análise da Fragilidade Ambiental em Bacias Hidrográficas: Estudo de Caso dos Rios São Francisco Verdadeiro e São Francisco Falso, Região Oeste do Paraná. Geoambiente-online, 44, 39-65. Disponível: <https://doi.org/10.5216/revgeoamb.i44.72427>. Acesso: 10 fev 2024.
- Rocha, A.S., Bade, M.R., Nóbrega, M.T., Cunha, J.E., 2016. Mapeamento da fragilidade potencial e emergente na Bacia Hidrográfica do Paraná. Estudos Geográficos, 14(1), 43-59.
- Roos, A.A., Quinária, S.P., Pletsch, A.L., Santos, K.P.M.G., 2021. Especiação de metais em sedimentos de superfície de uma unidade de conservação: Refúgio Biológico de Santa Helena - Paraná. Revista Brasileira De Geografia Física, 14(5), 2896–2915 Disponível: <https://doi.org/10.26848/rbgf.v14.5.p2896-2915>. Acesso: 09 fev 2024.
- Roos, A.A., 2021. Diagnóstico De Metais em Frações Abióticas e Bióticas do Entorno do Refúgio Biológico de Santa Helena – Pr. Tese (Doutorado – Programa de Associação de Pós-Graduação em Química UEL – UEPG – UNICENTRO), Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava.
- Santos, T.O., Fracetto, F.J.C., Souza Jr, V.S., Araújo Filho, J.C., Lira Júnior, M.A., Mendes Jr, J.P., Siqueira Neto, M., Silva, Y.R.P., Barros, F.M.R., Fracetto, G.G.M., 2021. Carbon and nitrogen stocks and microbial indicators in tropical semiarid degraded Luvisols. Catena, 210(3), 105885 Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105885>. Acesso: 09 fev 2024.
- Santos, R.C., 2014. Cobre, zinco, manganês e sódio em rações, dejetos líquidos de suínos e solos de áreas de uso agrícola. Tese (Doutorado em Ciência do solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.
- Santos, S.N., Alleoni, L.R.F., 2012. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. Environmental Monitoring and Assessment, 185, 5737–5748. Disponível: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2980-7>. Acesso: 10 fev 2024.
- Silva, A.R., Souza Junior, I.G., Costa, A.C.S., 2010. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do estado do Paraná. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34, (2), p. 329-1580

337. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000200006>. Acesso: 10 set 2023.
- Silva, B.A., Hayawaka, E.H., Martins, V.M., 2022. Espacialização das classes solos a partir da utilização de atributos geomorfométricos na Bacia do Paraná 3, Brasil. *Revista Brasileira De Geografia Física*, 14(7), 4126–4147. Disponível: <https://doi.org/10.26848/rbgf.v14.7.p4126-4147>. Acesso: 10 fev 2024.
- Souza, S.F.F., Araújo, M.S.B., Silva, M.S.L., Reis, J.S., 2021. Estabilidade de agregados de solo em uma topossequência sob diferentes usos. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 14(7), 4066-4077. Disponível: <https://doi.org/10.26848/rbgf.v14.7.p4066-4077>. Acesso: 10 fev 2024.
- Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Levesque, C.S., Johnston, C.T., 1982. Trace metal chemistry in arid-zone reld soils amended with sewage sludge: II Comparative study of the fulvic acid fraction. *Soil Science Society American Journal*, Madison, 6, 265-270. Disponível: <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600020010x>. Acesso: 10 fev 2024.
- Teixeira, R.C., Rocha, P.A., Machado, H.A., Faria, A.L.L., Costa, L.M., 2022. Solos Antropogênicos: solos decorrentes da ação humana em perspectiva ao Antropoceno. *Revista Brasileira De Geografia Física*, 15(1), 107–122. Disponível: <https://doi.org/10.26848/rbgf.v15.1.p109-124>. Acesso: 10 fev 2024.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency, 2007. Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Disponível: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso. 12 set 2018.
- Vereda, J.P., Valente. A.J.M., Durães, L., 2019. Assessment of havy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: a review. *Journal of Environmental Management* 246, 101-118. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>. Acesso: 14 jan 2024.
- Vieira, M.J., Santos, L.A.C., Silva, A.C.L., Silva-Neto, C. M. E., 2023. O Uso do solo e os impactos na qualidade da água da bacia hidrográfica do ribeirão Vereda. *Revista Brasileira De Geografia Física*, 16(5), 2690–2703. Disponível: <https://doi.org/10.26848/rbgf.v16.5.p2690-2703>. Acesso: 10 fev 2024.
- Zhao, Q., Bai, J., Gao, Y., Zhang, G., Lu, Q., Jia, J., 2021. Heavy metal contamination in soils from freshwater wetlands to salt marshes in the yellow river estuary, China. *Science of The Total Environment*, 774, 145072. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145072>. Acesso: 10 fev 2024.