

UFRRJ

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

DISSERTAÇÃO

**Valores de Referência de Qualidade e Adsorção de
Metais Pesados em Solos da Região do Médio
Paraíba - RJ**

Amanda Guimarães de Mattos

2014



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

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE E ADSORÇÃO DE
METAIS PESADOS EM SOLOS DA REGIÃO DO MÉDIO
PARAÍBA – RJ**

AMANDA GUIMARÃES DE MATTOS

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor
Nelson Mazur

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

Seropédica, RJ
Março de 2014

631.4098153

M444v

T

Mattos, Amanda Guimarães de, 1989-

Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da Região do Médio Paraíba - RJ / Amanda Guimarães de Mattos. – 2014.

73 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2014.

Bibliografia: f. 66-73.

1. Solos – Qualidade – Rio de Janeiro (Estado) – Teses.
 2. Solos – Teor de metal pesado - Rio de Janeiro (Estado) - Teses.
 3. Solos – Análise - Rio de Janeiro (Estado) – Teses.
 4. Solos - Poluição - Rio de Janeiro (Estado) - Teses.
- I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.

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

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

AMANDA GUIMARÃES DE MATTOS

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 31/03/2014

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

Daniel Vidal Pérez. Dr. Embrapa CNPS

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ

*“É na experiência da vida
Que o homem evolui.”*

(Harver Spencer Leinz)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade em realizar a Graduação e o Mestrado, e pela contribuição significativa em meu crescimento intelectual e pessoal;

À toda minha família, em especial aos meus pais Silvana e Leônidas grandes responsáveis pelo que sou e pelo que conquistei, pelo apoio e confiança depositados em mim;

Ao meu companheiro, amigo e namorado Alisson pela compreensão em suportar minhas constantes ausências e mesmo assim esteve sempre ao meu lado, me acompanhando em toda esta jornada;

À minha grande amiga-irmã Gislene, a qual morou comigo durante todo o período da graduação, pelo companheirismo e cumplicidade e às queridas amigas Fernanda, Daiana, Rhégia, Luana e Luiza. Agradeço a todas pela amizade, apoio e incentivo em muitos momentos de dificuldade, pois sem elas a jornada na Rural teria sido muito mais difícil e talvez impossível;

Ao professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação, sugestões, ensinamentos e confiança ao longo do período em que fui estagiária e bolsista do Laboratório de Química e Poluição do Solo e principalmente na realização deste trabalho;

À doutoranda Erica Souto Abreu Lima pela amizade e por tantas as vezes que me ajudou, estando sempre à disposição em tirar muitas das minhas dúvidas, sendo uma pessoa fundamental na realização deste trabalho e no meu desenvolvimento intelectual;

Ao pós-doutorando Marcio Osvaldo Lima Magalhães pela amizade e ajuda em vários momentos desde a época de estágio;

Ao doutor Hugo Zoffoli pelo auxílio e grande contribuição nas análises estatísticas;

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

Aos amigos de Laboratório Bruna, Fábio, Filipe, Izabella, Jair, Leilane, Matheus, Michel, pela amizade, prestatividade e cooperação;

A CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro e ao CPGA-CS, que juntos me possibilitaram estudar e desenvolver meus trabalhos desde a época de estagiária;

A todos que direta e indiretamente contribuíram para realização deste trabalho;

E a todos aqueles que por ventura tenha esquecido, peço perdão.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS!!!

BIOGRAFIA

Amanda Guimarães de Mattos nasceu na cidade de Petrópolis-RJ em 05 de janeiro de 1989. Graduiu-se em Engenharia Agrônômica em fevereiro de 2012. No ano de 2009 foi estagiária do Laboratório de Patologia de Sementes do Departamento de Fitotecnia da UFRRJ, sob a orientação da professora Margarida Gorete Ferreira do Carmo. Em 2010 foi estagiária do Laboratório de Biologia do Solo, do Departamento de Solos da UFRRJ, sob a orientação do professor Ricardo Luis Louro Berbara. Nos anos de 2010 e 2011 foi estagiária bolsista CNPq e posteriormente bolsista FAPERJ no Laboratório de Química e Poluição do Solo do Departamento de Solos da UFRRJ, sob a orientação do professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Em março de 2012 ingressou no Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

RESUMO GERAL

MATTOS, Amanda Guimarães. **Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da Região do Médio Paraíba – RJ**. 2014. 73f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

Os valores orientadores de referência de qualidade (VRQ) de solos são obtidos a partir da determinação dos teores naturais de elementos-traço. São utilizados em estudos de monitoramento ambiental como indicadores para avaliação de impactos ambientais por tais substâncias e, para a intervenção legal, de acordo com a realidade local e/ou regional. No estudo do primeiro capítulo o objetivo foi propor os VRQs dos teores naturais de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos pouco impactados da Região do Médio Paraíba, no Estado do Rio de Janeiro. Foram amostrados 40 pontos (0-20 e 20-40 cm) sendo os metais extraídos pela metodologia 3051A (USEPA, 1998) e a leitura realizada em aparelho ICP-OES. As variáveis do solo que mais se correlacionaram com os elementos foram Mn, Fe e Mg, utilizadas para compor a função discriminante dos grupos. Os VRQs foram propostos para o percentil 75 em três grupos homogêneos formados pela análise de agrupamento. Neste percentil, os teores de Co, Cr, Ni, Pb, Zn e Cu foram semelhantes aos obtidos em outros Estados brasileiros e os teores de B e Ba, em geral foram altos e os teores de Cu foram baixos. No segundo capítulo, o objetivo foi avaliar a adsorção de Cd e Pb através do modelo de isoterma de adsorção que melhor descrevesse cada elemento. O procedimento experimental utilizado foi o método da batelada. Para isso, através de análise de agrupamento, foram selecionadas 19 amostras de solo do conjunto utilizado no estudo do primeiro capítulo. Os resultados experimentais (concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas) foram os dados de entrada do software ISOFIT para a obtenção dos parâmetros de seis modelos de isotermas. Essas isotermas foram comparadas pelos critérios de seleção de modelos: Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), diferença de Akaike (ΔAIC) e o peso de evidência ou peso de Akaike (AICw). O modelo Linear foi o mais adequado para representar a adsorção de Cd e o modelo de Freundlich mais apropriado para a adsorção de Pb. Através das análises estatísticas (componentes principais e correlação de Pearson) foi observado que a adsorção de Cd foi influenciada pelo pH, Ca e principalmente pelo Fe e a adsorção de Pb foi mais influenciada pelo Mn, além do pH e Ca.

Palavras chaves: Valores orientadores. Teores naturais. Contaminação do solo. Isotermas de adsorção. Retenção de metais.

GENERAL ABSTRACT

The definition of standard values of quality (SVQs) of soils is obtained from the determination of the heavy metals natural levels. They are applied in environment monitoring studies as indicators for assessing environmental impacts of such substances, and for legal intervention, according to local and/or regional conditions. The first chapter aim was to propose the SVQs using the natural concentrations of B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in slightly impacted soil from the Region of Médio Paraíba, in Rio de Janeiro State. Forty points were sampled (0-20 and 20-40 cm), the metals were extracted by the method 3051A (USEPA, 1998) and the reading performed in ICP - OES device. The soil variables that best correlated with the metals were Mn, Fe and Mg, used to compose the discriminant function groups. The SVQs were proposed for the 75 percentile in three homogeneous groups formed by cluster analysis. On this percentile, the levels of Co, Cr, Ni, Pb, Zn and Cr were similar to those obtained in other Brazilian states and the contents of B and Ba, were generally high and the Cu levels low. In the second chapter, the objective was to evaluate the sorption of Cd and Pb through the adsorption isotherm model that best described each element. The experimental procedure used was the batch method. For this, there were selected, through cluster analysis, 19 soil samples used in the first chapter study. The experimental results (concentrations of equilibrium and amount adsorbed) were used as data input in the ISOFIT software to obtain the six parameters of the isotherm models. These isotherms were compared by criteria of model selection: Akaike Information Criterion corrected (AICc), Akaike difference (ΔAIC) and weight of evidence or Akaike weight (AICw). The linear model was the most appropriate to represent the sorption of Cd, and for sorption of Pb the Freundlich model. Through statistical analysis (principal components and Pearson correlation) it was observed that the adsorption of Cd was influenced by pH, Ca, and mostly by Fe. The sorption of Pb was most influenced by Mn, besides pH and Ca.

Keywords: Guiding values. Natural levels. Soil contamination. Adsorption isotherms. Metal retention.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Informações dos pontos selecionados para coleta de solos na Região do Médio Paraíba – RJ em áreas de menor interferência antrópica e coordenadas geográficas.	21
Tabela 2. Resultados da análise química e granulométrica das amostras de solo em duas profundidades.....	27
Tabela 3. Análise descritiva das amostras retiradas.	30
Tabela 4. Taxa de recuperação dos metais pesados no solo de referência padrão SRM 2709 – San Joaquim soil, obtido pelo método EPA 3051A.....	31
Tabela 5. Teores naturais médios, mediana, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ.	32
Tabela 6. Coeficiente de correlação de Pearson entre os teores naturais de metais pesados e atributos do solo.	33
Tabela 7. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis grupos, formados pela Análise de Agrupamento através do método de Ward.	35
Tabela 8. Variáveis de solo selecionadas com o procedimento <i>procstepdisc</i> , através dos critérios de seleção <i>backward</i> e <i>stepwise</i> , para o modelo discriminante em função da repetição analítica, da técnica de agrupamento e da subamostra de treinamento.	36
Tabela 9. Características dos modelos discriminantes com variáveis de solo para as subamostras de treinamento.	36
Tabela 10. Funções discriminantes de classificação com as variáveis Mg, Fe e Mn para a formação de três grupos de observações.....	37
Tabela 11. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo em cada grupo de amostras de solos da Região do Médio Paraíba-RJ.	39
Tabela 12. Teores naturais dos elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ. Médias gerais, desvio padrão, coeficiente de variação, percentis 75 e 90 do universo amostral no conjunto total de amostras e na separação em três grupos.....	42
Tabela 13. Erro de classificação por ressubstituição na Análise Discriminante de distintos números de grupos formados pelo método de Ward após remoção das observações discrepante.....	51
Tabela 14. Atributos dos 19 solos utilizados no estudo de adsorção, média, mediana, valores mínimos, máximos e desvio padrão.	52
Tabela 15. Valores de R^2 , AICc, ΔAIC e AICw para seis modelos de isothermas de adsorção para Cd nas amostras de solo selecionadas.....	53
Tabela 16. Valores de R^2 , AICc, ΔAIC e AICw para seis modelos de isothermas de adsorção para Pb nas amostras de solo selecionadas.	56
Tabela 17. Parâmetros Kd e Kf das isothermas de adsorção selecionadas para os elementos Cd e Pb.....	58

Tabela 18. Análise de Componentes Principais para avaliação da adsorção de Cd: pesos, variância total e variância acumulada das componentes para o parâmetro K_d e atributos do solo.	60
Tabela 19. Análise de Componentes Principais para avaliação da adsorção de Pb: pesos, variância total e variância acumulada das componentes para os parâmetros K_f e $1/n$ e atributos do solo.	60
Tabela 20. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os parâmetros das isothermas selecionadas para Cd (K_d) e Pb (K_f e $1/n$) e os atributos do solo mais significativos pela análise de componentes principais	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de isothermas de adsorção classificados em critérios qualitativos com base nas suas inclinações iniciais e curvaturas (Fonte: ALLEONI et al., 2009).....	6
Figura 2. Divisão política da região do Médio Paraíba - RJ, sem escala (adaptado de CEPERJ, 2010).	12
Figura 3. Pontos de coleta de solos da Região do Médio Paraíba Fluminense, Rio de Janeiro..	20
Figura 4. Trincheira com as profundidades marcadas, coleta, acondicionamento das amostras em saco plástico, secagem das amostras e preparo do solo.	23
Figura 5. Dendograma formado pela Análise de Agrupamento com o método de Ward e distancia Euclidiana em função dos teores médios de três repetições analíticas de B, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.	34
Figura 6. Média dos grupos padronizada para média total igual a zero e variância 1 após classificação com o modelo discriminante Mg –Fe –Mn.....	38
Figura 7. Dendograma da Análise de Agrupamento pelo método de Ward após a remoção das observações discrepantes.	50
Figura 8. Análise de Componentes Principais para o parâmetros Kd da isoterma Linear, selecionada para descrever a adsorção de Cd nos solos do Médio Paraíba-RJ.....	61
Figura 9. Análise de Componentes Principais para os parâmetros Kf e 1/n da isoterma de Freundlich, selecionada para descrever a adsorção de Pb nos solos do Médio Paraíba-RJ	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Metais Pesados no Solo	3
2.2 Adsorção de Metais	4
2.3 Isotermas de Adsorção	5
2.3.1 Isoterma de Langmuir	6
2.3.2 Isoterma de Freundlich	6
2.3.3 Isoterma de Freundlich-Langmuir	7
2.3.4 Isoterma linear ou modelo de coeficiente de distribuição (Kd).....	7
2.3.5 Isoterma B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller)	8
2.3.6 Isoterma Toth.....	8
2.4 Critérios de Seleção de Modelos	8
2.5 Valores Orientadores	9
2.6 Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ)	11
2.7 Região do Médio Paraíba-RJ	12
3. CAPÍTULO I.....	14
VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn PARA OS SOLOS DA REGIÃO DO MÉDIO PARAÍBA – RJ.....	14
3.1 RESUMO.....	15
3.2 ABSTRACT.....	16
3.3 INTRODUÇÃO	17
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	19
3.4.1 Seleção dos solos	19
3.4.2 Coleta e preparo dos solos	22
3.4.3 Análise dos solos	23
3.4.4 Análises estatísticas	24
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
3.5.1 Caracterização dos atributos físicos e químicos do solo	26
3.5.2 Recuperação dos metais em solos certificados.....	31
3.5.3 Análise descritiva e correlação dos teores naturais de metais no solo	31
3.5.4 Classificação das amostras em grupos	34
3.5.5 Proposição de valores de referência de qualidade	37
3.6 CONCLUSÕES	43
4. CAPÍTULO II.....	44
ADSORÇÃO DE Cd e Pb NOS SOLOS DA REGIÃO DO MÉDIO PARAÍBA – RJ.....	44
4.1 RESUMO.....	45
4.2 ABSTRACT.....	46
4.3 INTRODUÇÃO	47
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	48
4.4.1 Seleção dos solos	48
4.4.2 Obtenção das isotermas de adsorção	48
4.4.3 Análises estatísticas	49
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.5.1 Seleção dos solos	50

4.5.2	Seleção dos modelos de isothermas de adsorção.....	53
4.5.3	Relação entre parâmetros das isothermas de adsorção e atributos do solo	57
4.6	CONCLUSÕES	64
5.	CONCLUSÕES GERAIS	65
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO GERAL

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

O solo não é somente fonte de nutrientes, pode desempenhar o papel de “filtro” devido a sua capacidade de imobilizar substâncias nele depositadas e ainda apresenta a função de tampão natural que controla o transporte e, conseqüentemente, a mobilidade dessas substâncias (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). No entanto, sua qualidade e funcionalidade podem ser prejudicadas pelo efeito acumulativo de substâncias tóxicas que frequentemente são adicionadas ao solo através de deposições atmosféricas, uso de defensivos agrícolas e fertilizantes, resíduos industriais e urbanos.

Os metais pesados ou elementos-traço são substâncias químicas inorgânicas, cuja dispersão gera uma grande preocupação pelo fato de persistirem na natureza e serem potencialmente tóxicos aos organismos vivos e, quando presentes em concentrações disponíveis, são passíveis de gerar contaminação ambiental. Estão presentes naturalmente na geosfera, atmosfera, hidrosfera e biosfera, porém as atividades antrópicas, como as supracitadas, proporcionam um incremento da concentração destes elementos no ambiente, onde a principal fonte de acumulação dos metais é o solo (CAMARGO et al., 2001).

Portanto, é necessário entender a dinâmica dos metais pesados no solo. Este conhecimento torna-se importante para a avaliação e manutenção da sua qualidade, visto que possibilita prever a biodisponibilidade e mobilidade, sendo ferramenta útil em diversos estudos como, por exemplo, na avaliação de fitotoxicidade e no controle da contaminação do solo, e águas subterrâneas.

Os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores de referência que sirvam para avaliar os impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas. Diante disso, a legislação brasileira estabelece que o diagnóstico da contaminação do solo e águas subterrâneas seja baseado em valores orientadores. Para esta avaliação, são utilizados três valores orientadores: de referência de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de investigação (VI). A proposição dos VQRs para substâncias inorgânicas é realizada a partir da obtenção e avaliação dos teores naturais de metais pesados em solos de referência de áreas não impactadas (CONAMA, 2009).

O Estado do Rio de Janeiro ainda não apresentou seus VRQs de solos, estabelecidos para as suas condições geomorfoclimáticas, sendo utilizados os valores determinados para outros Estados brasileiros. Todavia, o uso de VRQ de outra localidade pode conduzir a erros nas avaliações, uma vez que variáveis ambientais como clima, hidrologia, geomorfologia e geologia são diferentes, proporcionando comportamento distinto dos metais no solo. Justifica-se, portanto, a obtenção de valores próprios, que contemplem as características de cada região.

A Região de governo do Médio Paraíba, localizada ao sul do Estado do Rio de Janeiro, é cortada pela Rodovia Presidente Dutra, que interliga as principais capitais do país: Rio de Janeiro e São Paulo. Apresenta uma atividade industrial muito intensa, abrigando importantes indústrias como a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), em Volta Redonda. O Rio Paraíba do Sul atravessa esta Região e abastece a Região Metropolitana através de sua transposição para o Rio Guandu. Diversos casos de contaminação têm ocorrido, prejudicando a qualidade de vida da população do entorno. Diante disto, optou-se estudar os teores naturais de metais pesados desta Região, uma vez que a proposição de VRQs próprios para estes solos representará uma importante ferramenta que auxiliará na identificação e gerenciamento mais

adequado das áreas contaminadas e proporcionará uma avaliação da qualidade de forma mais precisa.

Neste estudo serão determinados os teores pseudo-totais dos elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, através da metodologia 3051A (USEPA, 1998). O B não se enquadra na definição de metais pesados, porém será referido no grupo por apresentar propriedades intermediárias entre metal e não metal e estar associado à contaminação do solo e à toxicidade aos organismos vivos. É importante a determinação do B para os solos da Região por fazer parte dos constituintes de ligas metálicas em indústrias de galvanização, como as que estão presentes na Região, podendo conter este elemento nos descartes industriais que eventualmente poderão atingir o solo e águas subterrâneas.

Os teores pseudo-totais dos metais obtidos para a proposição dos VRQs, representam a quantidade máxima de metal que pode ser liberado para a solução do solo, porém não expressa a sua biodisponibilidade e mobilidade no solo sob as condições encontradas. Dessa forma, para o melhor entendimento da dinâmica dos metais, é também necessário estudar as interações da fase sólida com a fase aquosa. Esta interação é mais bem entendida através de estudos de adsorção, visto que os mecanismos de sorção são reconhecidamente determinantes no controle da solubilidade dos metais no solo (FORD et al., 2001). Segundo SOARES (2004), o conhecimento das propriedades de adsorção do solo pode ser um bom indicador da geodisponibilidade dos elementos.

As isotermas de adsorção servem para avaliar a capacidade de retenção de elementos potencialmente tóxicos dos solos, mediante o uso de equações matemáticas que são representadas graficamente. Contudo, existem diferentes modelos matemáticos para a construção dos gráficos das isotermas, onde um modelo pode ser mais adequado que o outro para representar a adsorção de diferentes metais, sendo necessária a escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados para que os erros sejam minimizados. Através do software ISOFIT, os parâmetros de diversas isotermas poderão ser calculados, além de critérios de seleção de modelos, como o critério de informação de Akaike (AIC), que permite comparar os modelos e selecionar aquele mais adequado aos dados.

Portanto, a determinação dos VRQ dos solos da Região do Médio Paraíba servirá para validar as estimativas de risco de contaminação e contribuirá para o monitoramento e gestão ambiental da qualidade destes solos. Entretanto, a seleção de parâmetros dos diferentes modelos de isoterma que melhor se ajustam aos dados de adsorção, servirá para avaliar a dinâmica dos metais pesados de forma mais adequada.

O objetivo geral deste trabalho foi propor os VRQ para os elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos da Região do Médio Paraíba - RJ, com base nos teores naturais em amostras representativas de áreas com mínima influência antrópica e determinar o modelo de isoterma que melhor descreve a adsorção de Cd e Pb nestes solos, visando a caracterização da dinâmica desses elementos.

Para melhor compreensão da pesquisa, a presente dissertação foi dividida em dois Capítulos:

No Capítulo I são avaliados os teores naturais de metais pesados e a proposição dos valores de referência de qualidade para a Região do Médio Paraíba – RJ, com o auxílio de ferramentas da análise estatística multivariada.

No Capítulo II, é estudada a adsorção de Cd e Pb, através de modelos de isotermas de adsorção, em solos representativos da Região do Médio Paraíba – RJ.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais Pesados no Solo

O termo “metal pesado” é utilizado para classificar uma variedade de elementos metálicos e não metálicos presentes no ambiente. Segundo AMARAL SOBRINHO et al., (1992) esta definição é utilizada para se referir a elementos com densidade atômica maior que 6 g cm^{-3} que estejam associados à toxicidade aos seres vivos, à poluição e à contaminação ambiental. Correspondem, na sua grande maioria, aos metais de transição da tabela periódica. Neles se enquadram metais, semi-metais e não metais, como o selênio (Se). Outros termos também são utilizados, como “elemento-traço” ou “metal-traço”, porém, para a química analítica quantitativa, são inadequados, uma vez que o qualitativo “traço” designa concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela técnica instrumental utilizada (SOARES, 2004).

O termo metal pesado denota toxicidade, porém, alguns destes elementos inclusos na definição, atendem ao critério de essencialidade às plantas, aos animais e ao homem e são ditos *biogênicos*, ou seja, sua presença é essencial para o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas dos organismos (AGUIAR et al., 2002). Entretanto, são tóxicos em altas concentrações. BERTON (2000) destaca que os metais ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), molibdênio (Mo) e níquel (Ni) são essenciais às plantas, já o cobalto (Co) é essencial às bactérias fixadoras de nitrogênio e o cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), selênio (Se), molibdênio (Mo) e zinco (Zn), aos animais. Outros elementos, como o cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e arsênio (As) não possuem função biológica conhecida (ALLOWAY & AYRES, 1997; CHEN et al., 1991).

O boro (B) é um micronutriente essencial às plantas e não se enquadra na definição de “metal pesado”, porém será referido com esta nomenclatura por possuir propriedades intermediárias entre metal e não metal e suas elevadas concentrações poderem causar toxicidade aos organismos vivos (ALLEONI, 1996). ABREU et al. (2005), avaliaram teores de boro em plantas e observaram que acima de $3,0 \text{ mg dm}^{-3}$, já verifica-se efeito de toxicidade. De acordo com LINDSAY (1979), o B no solo é geralmente encontrado na forma de ácido bórico e ânion borato.

Os metais pesados são substâncias inorgânicas cuja origem pode ser *litogênica*, ou seja, oriundo do material de formação do solo ou *antropogênica*, sendo acrescentados através de atividades humanas (ALLOWAY, 1990; CAMARGO et al., 2001).

As fontes naturais de metais pesados no solo provêm de processos pedogenéticos de degradação da rocha que ocorrem continuamente na natureza. Os metais presentes como constituintes do material de origem, variam amplamente no seu conteúdo de metal e através do intemperismo e dos processos de formação do solo são liberados. Outros processos também contribuem para a exposição e deposição destes elementos na superfície terrestre como erosões, desastres naturais (inundações, terremotos, maremotos, vendavais) e atividades vulcânicas (SINGH & STEINNES, 1994; MEURER, 2010).

A relação dos metais pesados com o material de origem é evidenciada quando o solo é formado *in situ*, ou seja, diretamente sobre a rocha matriz, tornando-se possível encontrar correlações expressivas entre o conteúdo de determinados elementos presentes na rocha e os seus teores no solo. Entretanto, nos solos formados a partir de sedimentos, os quais já não apresentam a similaridade com a composição das rochas que os originou, esta previsibilidade é menos acentuada (FADIGAS et al., 2002). Todavia, os diferentes tipos de rochas: ígneas, metamórficas e sedimentares, possuem teores distintos de metais. Por exemplo, as rochas

básicas, como as máficas, são mais ricas em minerais escuros, ferromagnesianos, e geralmente possuem maiores teores de metais pesados comparados às rochas mais claras, como as rochas sedimentares e ígneas ácidas cristalinas (OLIVEIRA et al., 2004; ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Geralmente os metais não se encontram sozinhos, estão sempre associados a outros elementos químicos, formando óxidos, hidróxidos, brometos, sulfatos, sulfetos, cloretos, iodetos, silicatos, e demais composições, dependendo de sua afinidade e competição com outros elementos químicos (SPOSITO, 2008; SCHMITT & STICHER, 1991).

Em relação às fontes externas de contaminação dos solos por metais pesados, o homem é o principal mediador. A adição de agroquímicos (fertilizantes, adubos e pesticidas), disposição de lodo de esgoto e resíduos animais, urbanos, industriais e de mineração, e a deposição de partículas finas contidas no ar, são exemplos de atividades que contaminam os solos com metais pesados (AMARAL SOBRINHO et al., 1992). A maioria persiste no ambiente por um longo período de tempo após a sua adição no solo por não sofrerem degradação microbiana ou química, como no caso do Cd, Pb e Hg, acentuando os problemas de poluição e contaminação ocasionada pelo homem (GUO et al., 2006).

2.2 Adsorção de Metais

Quanto ao termo “adsorção”, existe uma dificuldade em se distinguir o processo de adsorção, em que há formação de camadas moleculares na superfície da partícula do solo, dos processos de precipitação e ligação covalente, ou da absorção dentro das partículas (formação de complexos), além da assimilação pelos micro-organismos do solo. Desta forma, o termo mais geral é “sorção” para quando não se sabe ao certo qual ou quais os mecanismos de retenção que estão atuando. A adsorção consiste no acúmulo de uma molécula (inorgânica ou orgânica) na interface sólido-líquido ou sólido-gás, porém é o termo mais comumente utilizado (ALLEONI et al., 2009).

Para designar a mobilidade de elementos químicos, o termo “geodisponibilidade” é considerado mais adequado por alguns autores, por ser um termo mais amplo e representar processos físicos, químicos e biológicos de liberação de metais para a solução do solo (CAMARGO, 2001; CORTECCI, 2009). Já a biodisponibilidade é considerada, segundo CORTECCI (2009), como a quantidade de metal que está disponível para ingestão, inalação ou assimilação por um organismo vivo.

Os teores totais dos elementos no solo não representam a geodisponibilidade, uma vez que estão retidos ao solo por diferentes energias de ligação. De maneira geral, os metais de transição, ficam retidos com grande energia a sítios específicos (hidroxilas funcionais) na superfície dos óxidos de Fe, Al e Mn, da fração argila e por colóides orgânicos, por ligações predominantemente coordenadas ou covalentes. Portanto, a retenção de metais será diferenciada nos solos, visto que estes apresentam superfícies com quantidades de cargas distintas. Ressalta-se que íons retidos com maior energia apresentam velocidade rápida na adsorção e lenta na dessorção (ROSS, 1994; SPOSITO, 2008).

Os graus de geodisponibilidade dos metais pesados dependem ainda de vários atributos do solo, tais como: pH, temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica, textura (superfície específica), densidade aparente, teor de matéria orgânica, tipo e concentração de minerais de argila, competição com outros metais, ligações com ânions, composição e força iônica da solução (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; CARVALHO, 2009). Estes fatores e atributos do solo vão influenciar diretamente os mecanismos de adsorção/dessorção, precipitação e dissolução, complexação e oxirredução, tanto com a fase inorgânica, quanto com a orgânica (PIERANGELI et al., 2005). A compreensão destes mecanismos é relevante para prever a dinâmica dos metais nos solos. E,

além dos processos supracitados, a toxicidade e a mobilidade dos metais dependem fortemente das suas concentrações, das interações com outros elementos, da seletividade pelos sítios de adsorção, da natureza e espécie química do metal (SPOSITO, 2008; PAYE et al., 2010).

A alteração do pH através da adição de corretivos e fertilizantes, juntamente com a produção de agentes quelatantes e os menores valores de pH encontrados na rizosfera das plantas, também podem alterar a geodisponibilidade de metais no solo. E ainda, a acidez dos solos intemperizados das regiões tropicais úmidas, contribuem para que o potencial poluidor desses elementos tóxicos seja maior em condições tropicais do que em regiões temperadas (AMARAL SOBRINHO et al., 1992).

2.3 Isotermas de Adsorção

Nos processos químicos que envolvem adsorção de íons, o equilíbrio é estabelecido quando a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante (ALLEN et al., 2003). Esta condição de equilíbrio é descrita através de gráficos denominados de *isotermas de adsorção*, que compreendem equações matemáticas utilizadas para a descrição de resultados experimentais de adsorção de solutos por sólidos. A representação gráfica das isotermas ilustra a relação entre a concentração de metal adsorvido pela fase sólida *versus* a concentração na solução do solo (SPOSITO, 2008). As isotermas são aplicadas em estudos de retenção de metais em solos, sendo possível determinar a capacidade máxima de adsorção, servindo também para a compreensão de outros mecanismos de interação, como a competição por sítios de adsorção ou a heterogeneidade da superfície sólida do solo (ALLEONI, 1996; BRADL, 2004).

Os formatos das curvas das isotermas fornecem informações sobre a capacidade de adsorção e a força com a qual o metal está retido no solo. GILES et al. (1974) propuseram, inicialmente, quatro tipos de isotermas, classificados em critérios qualitativos com base nas suas inclinações iniciais e curvaturas (Figura 1).

- Isoterma tipo “S”: é sigmoideal, com uma pequena inclinação inicial, representando a maior afinidade do metal pela solução, ou refletir a ocorrência de competição pelos sítios de adsorção.
- Isoterma tipo “L”, cujo modelo é representado pela equação de Langmuir, resume-se numa progressiva saturação dos sítios de adsorção, atingindo uma adsorção máxima do adsorbato na superfície do adsorvente. De acordo com SPOSITO (2008), este tipo de isoterma é a mais comum em estudos de química do solo.
- A isoterma tipo “H” possui declividade muito acentuada no início da isoterma, denotando alta afinidade entre adsorbato e adsorvente.
- Isoterma tipo “C” ou de partição constante, que representa uma inclinação com afinidade de adsorção constante para qualquer concentração.

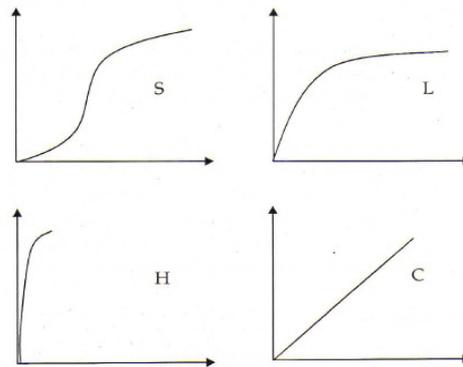


Figura 1. Tipos de isotermas de adsorção classificados em critérios qualitativos com base nas suas inclinações iniciais e curvaturas (Fonte: ALLEONI et al., 2009).

As equações matemáticas mais comumente utilizadas nos estudos de adsorção são as de Freundlich e a de Langmuir (CAMARGO et al., 2001). Entretanto, outros modelos têm sido utilizados para descrever os dados de adsorção de forma mais adequada, destacando-se os modelos de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T); Linear e Toth (ALLEN et al, 2003; FU & VIRARAGHAVAN, 2002; D'AGOSTINHO & FLUES, 2006). A maioria das equações isotérmicas geralmente utilizadas são funções derivadas a partir da teoria de processos de sorção (HINZ, 2001).

2.3.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir, desenvolvida em 1916 por Irving Langmuir, baseia-se nos pressupostos de que a superfície do adsorbato e do adsorvente são energeticamente homogêneas; há formação de monocamada, ou seja, cada sítio pode adsorver somente uma molécula; forças intermoleculares diminuem com a distância; a adsorção ocorre em sítios específicos e em número definido e a adsorção não é influenciada pela presença de outros íons adsorvidos (ÖZCAN, 2004). Este modelo foi inicialmente utilizado para descrever adsorção de gases por superfícies sólidas e considera que a saturação é alcançada quando todos os sítios da superfície do adsorvente disponíveis para adsorção possuem moléculas de soluto adsorvidas (ÖZCAN, 2004).

A equação de Langmuir é expressa por (Eq. 1):

$$q = \frac{Q_0 K C_e}{1 + K C_e} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que “q” é quantidade do íon adsorvido na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}); “ Q_0 ” é capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); “K” é constante relacionada com a afinidade do adsorvente pelo adsorbato (L mg^{-1}) e “ C_e ” representa a concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L^{-1}). A capacidade máxima de adsorção (Q_0) e a constante podem ser calculadas pela linearização da equação (Eq. 2):

$$C_e / q = 1 / (K_L Q_0) + (1 / Q_0) C_e \quad (\text{Eq. 2})$$

2.3.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich (Eq. 3) assume que a superfície de adsorção é heterogênea e que a energia de adsorção decresce logarithmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorbato (SPOSITO, 2008; BUCHTER et al., 1989). Esse modelo descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada

(ÖZCAN, 2004). Porém, não fornece a capacidade máxima de adsorção do solo (MEURER et al, 2010).

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que “ K_f ” é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e n é inclinação da reta, indica a intensidade de adsorção, $1/n$ representa o fator de heterogeneidade da superfície. Ambas são constantes empíricas, ajustadas pelo modelo (SOARES et al., 2006).

2.3.3 Isoterma de Freundlich-Langmuir

A isoterma de Langmuir-Freundlich une os dois modelos numa equação podendo descrever tanto o comportamento adsorptivo característico do tipo de Langmuir como o de Freundlich. Normalmente, se ajusta melhor em casos cujo adsorvente apresenta superfície heterogênea, por permitir variação de densidade através da utilização do índice de heterogeneidade (JEPPU & CLEMENT, 2012). Este modelo é expresso por (Eq. 4):

$$q = \frac{Q_{\max} (K C_e)^{(1/n_g)}}{1 + (K C_e)^{(1/n_g)}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde, n_g representa o índice de heterogeneidade e varia de 0 a 1. O valor de n_g igual a 1, significa que o material é homogêneo, podendo utilizar apenas a equação de Langmuir que atende a este pressuposto.

2.3.4 Isoterma linear ou modelo de coeficiente de distribuição (Kd)

Quando em condições de baixas concentrações do metal, com alta afinidade do solo pelo íon, ou seja, quando $n = 1$, a isoterma de Freundlich transforma-se em modelo linear, passando a ser denominada modelo do *coeficiente de distribuição* (K_d), também referido por coeficiente de partição (Eq. 5) (BUCHTER et al., 1989).

$$K_d = q / C_e \quad (\text{Eq. 5})$$

Para a obtenção do K_d ($L \text{ kg}^{-1}$), a isoterma de Freundlich é linearizada pela aplicação de logaritmos na equação, obtendo-se:

$$\log q = \log K_f + n \log C_e \quad (\text{Eq. 6})$$

O K_d é dependente dos atributos que influenciam a adsorção, devendo ser obtido em experimentos em que os processos de adsorção controlam a concentração do metal na solução e ser baseado na fração do metal que realmente pode ser trocada com a solução e não no seu total (ALLEONI et al., 2009; STAUNTON, 2001). É necessário que a quantidade de sítios disponíveis para a reação de adsorção esteja em número superior à concentração do elemento na solução, caso contrário, a saturação dos sítios desviará a linearidade, requerida pelo modelo (MORERA et al., 2001; BOCKTING et al., 1992).

Baixos valores de K_d indicam que a maior parte do metal permanece em solução, portanto estão geodisponíveis. Por outro lado, altos valores de K_d refletem grande afinidade de metais pelos constituintes da fase sólida do solo (USEPA, 1999; SOARES 2004). Portanto, este parâmetro pode ser utilizado em modelos de previsão de risco ambiental para cálculos de padrões de qualidade de solos e de águas superficiais e subterrâneas (STAUNTON, 2001), como adotado pela Holanda (BOCKTING et al., 1992; USEPA, 1996). Porém, STAUNTON (2001) ressalta que existe certa limitação no uso do K_d para estimar a

geodisponibilidade, uma vez que não considera a influência de parâmetros biológicos, como a absorção dos metais pelas plantas.

2.3.5 Isoterma B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller)

Este modelo de isoterma foi proposto por Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, cuja teoria do fenômeno de adsorção baseia-se na teoria de Langmuir, considerando a homogeneidade da superfície do sólido, porém não limita a adsorção a uma monocamada e sim na possibilidade de formar multicamadas energeticamente equivalentes, na superfície do adsorvente. Este modelo assume que as forças envolvidas são interações do tipo van der Waals (FU & VIRARAGHAVAN, 2002). O modelo é expresso pela (Eq. 7):

$$q = \frac{Q_0 K C_e}{(C_s - C_e) [1 + (K - 1) (C_e / S_w)]} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde “K” é uma constante que têm relação com a energia de interação da superfície, C_s (mg dm^{-3}) é a concentração de saturação dos sítios de adsorção do solo, Q_0 (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama de adsorvente na formação de uma monocamada completa na superfície e S_w é a solubilidade do adsorbato (FU & VIRARAGHAVAN, 2002).

2.3.6 Isoterma Toth

O modelo de isoterma de Toth (1971) foi proposto originalmente para o equilíbrio gás-sólido e considera, como o modelo de Freundlich, uma superfície heterogênea. É derivada da teoria potencial e assume uma distribuição de energia Gaussiana, onde grande parte dos sítios apresenta uma energia de adsorção abaixo da energia máxima de adsorção (ALLEN et al, 2003). A equação é dada por (Eq. 8):

$$q = \frac{Q_0 K C_e}{(1 + (K C_e)^{n_T})^{1/n_T}} \quad (\text{Eq. 8})$$

O grau de heterogeneidade é descrito pelo parâmetro de heterogeneidade, n_T . Este parâmetro varia de 0 a 1, quando $n_T = 1$, indica uma superfície homogênea (GRITTI et al., 2003). Q_0 e K têm o mesmo significado da isoterma de Langmuir.

2.4 Critérios de Seleção de Modelos

Para uma descrição adequada dos dados de adsorção, é necessária a escolha de uma equação que irá representar os dados com um conjunto de parâmetros ideais. A falta de uma descrição precisa dos dados pode produzir erros graves. Muitas vezes, as equações comumente utilizadas não descrevem com precisão os dados, necessitando o uso de outras expressões que levam em conta outros parâmetros (HINZ, 2001).

O ISOFIT (*Isotherm Fitting Tool*) é um programa de software que calcula e ajusta os dados experimentais aos parâmetros das isotermas de forma automatizada, minimizando a soma ponderada dos quadrados dos erros, entre os dados experimentais e os correspondentes valores isotérmicos calculados, sendo uma ferramenta útil na escolha do melhor modelo. O programa suporta o cálculo dos parâmetros de vários modelos de isotermas, desde as mais simples até as mais complexas e ainda calcula medidas estatísticas que quantificam a qualidade do ajuste da isoterma, como o Critério de Informação de Akaike (AIC) e Akaike corrigido (AICc), derivados de considerações teóricas (MATTOT & RABIDEAU, 2008).

O Critério de Informação de Akaike (AIC), descrito por Akaike (1974), relaciona a distância de Kulback e Leibler com a Máxima Verossimilhança. Esta distância é uma medida de aproximação entre o modelo verdadeiro (hipotético) e o modelo calculado, ou seja, o menor valor de AIC representa maior aproximação do real. É um método utilizado para validação que possibilita a seleção do “melhor” modelo dentre aqueles que foram ajustados, para explicar o fenômeno em estudo, através da comparação dos valores de AIC (BURNHAM & ANDERSON, 2002). O AIC é dado por (Eq. 9):

$$AIC = -2 \log L + 2k \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que L é a verossimilhança maximizada e k , o número de parâmetros do modelo ajustado (AKAIKE, 1974).

Porém, de acordo com BURNHAM & ANDERSON (2004) o AIC apesar de ser largamente aceito e utilizado, apresenta limitações, pois foi desenvolvido sob o conceito de que o tamanho da amostra seja muito grande tendendo ao infinito. Estes autores indicam que a utilização do AICc é adequada quando a relação n/p (numero de amostras/parâmetros do modelo) é pequena (< 40). Desta forma, para se trabalhar satisfatoriamente com um número pequeno de amostras é mais adequado a utilização do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), uma variante derivada do AIC que foi proposto por SUGIURA (1978) e utilizado por BURNHAM & ANDERSON (2004) (Eq. 10).

$$AICc = AIC + [2p(p+1)/(n-p-1)] \quad (\text{Eq. 10})$$

Em que n é o tamanho da amostra e p o numero de parâmetros do modelo.

No trabalho realizado por BURNHAM & ANDERSON (2002) foi proposto a diferença de Akaike (ΔAIC) como alternativa que facilita a escolha do modelo, representada por (Eq. 11):

$$\Delta AIC = AIC_i - AIC_{\min} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde AIC_i é o valor de AIC obtido pelo modelo e AIC_{\min} o menor AIC dentre os modelos candidatos. Portanto valores de $\Delta AIC \leq 2$ significam que os modelos comparados são igualmente semelhantes. Outra alternativa para selecionar o modelo de melhor ajuste dos dados, também proposta pelos autores supracitados, é o AICw que é o peso de evidência ou peso de Akaike, calculado para cada um dos modelos (Eq. 12):

$$AIC_{wi} = \frac{e^{-\Delta AIC_i/2}}{\sum_i^j e^{-\Delta AIC_j/2}} \quad (\text{Eq. 12})$$

A soma dos pesos equivale a 1, sendo que o valor que mais se aproximar de 1 representa o melhor modelo de ajuste. Além disso, o peso de Akaike estima a probabilidade de cada modelo ser selecionado (BURNHAM & ANDERSON, 2002).

2.5 Valores Orientadores

A Holanda há muito tempo tem se preocupado com a questão ambiental e no desenvolvimento de uma política para a proteção de solos e águas subterrâneas, sendo o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando a multi-funcionalidade do solo, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte, suprimento de água potável, etc. Em 1983, a Holanda então apresentou uma lista para servir como guia de avaliação e remediação de locais contaminados, referida como a “Lista Holandesa” ou “Lista ABC” e em 1987 o Governo Federal holandês promulgou a Lei de Proteção do Solo (“Soil Protection Act”) (CETESB, 2001).

Posteriormente, em 1991 os Estados Unidos iniciaram os estudos com o objetivo de identificar e acelerar o processo de remediação de locais contaminados. Em 1993, a agência de proteção ambiental americana (EPA) formulou uma lista de valores genéricos para solos de 30 substâncias chamados de “Soil Screen Levels” (SSL’s). Em 1996, a EPA apresentou um relatório final com uma lista, revisada e ampliada, de valores genéricos para 110 substâncias, baseando-se na análise de risco (CETESB, 2001). Depois outros países da Europa como Suécia, Alemanha, Reino Unido, Itália e Espanha, definiram seus valores (VÁZQUEZ & ANTA, 2009).

Em princípio, o Brasil utilizava os valores holandeses ou os valores norte-americanos para o gerenciamento das áreas contaminadas, porém de uso inadequado perante as diferenças geomorfoclimáticas. Portanto a CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, identificou esta necessidade de obter valores próprios, iniciando a determinação de valores orientadores para o Estado de São Paulo, que passaram a ser utilizados pelos outros Estados brasileiros que ainda não os possuíam (CETESB, 2005).

Diante da abrangência do país, as variáveis ambientais como o clima, hidrologia e relevo, apresentam-se diferentes em cada região e, visto que são variáveis que influenciam a concentração das substâncias químicas no solo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009) elaborou uma resolução que recomenda aos órgãos ambientais competentes a cada Estado brasileiro que, em um prazo máximo de quatro anos após a publicação da resolução, sejam apresentados os valores orientadores próprios de cada Estado.

Portanto, de acordo com a Resolução do CONAMA nº420/2009 (CONAMA, 2009), os valores orientadores (VO) são definidos como concentrações de substâncias químicas (orgânicas e inorgânicas) que fornecem orientações sobre as alterações da qualidade do solo e água subterrânea, sendo utilizados em estudos ambientais para prevenir, controlar e gerenciar a contaminação. Nesta resolução também são estabelecidos critérios para a determinação destas substâncias, além de diretrizes para avaliar, controlar e monitorar a qualidade do solo e águas subterrâneas. Esta Resolução estabelece três Valores Orientadores: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI). Estes são definidos e têm a sua utilização como segue:

Valor de Referência de Qualidade (VRQ) - É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção (VP) – é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Investigação (VI) - É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. Para o solo, é calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana em diferentes cenários de exposição: agrícola, área de proteção máxima (APMax), residencial e industrial. A área será classificada como *Área Contaminada sob Investigação* quando houver a constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações imediatas pela existência de um risco potencial de efeito deletério à saúde humana (CETESB, 2005).

Atualmente no Brasil, apenas o Estado de São Paulo (CETESB, 2005) e Minas Gerais (COPAM, 2011) têm os VRQs estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Porém, vários outros estudos já têm sido realizados no país com o objetivo de estabelecer os Valores Orientadores para metais pesados em solos de outros Estados (PAYE et al., 2010; BIONDI et al., 2011; SANTOS, 2011; HUGEN, 2011; CARVALHO et al. 2013; COSTA, 2013).

2.6 Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ)

Os valores orientadores de referência de qualidade ou apenas valores de referência de qualidade (VRQ) são também denominados de *background* geoquímico ou valores de fundo e são baseados em teores naturais de metais pesados a partir da análise de solos que apresentem pouca ou nenhuma interferência antrópica. A *International Organisation of Standardisation* (ISO, 2005), recomenda para a determinação dos VRQ, a definição de um padrão da distribuição de frequência dos teores encontrados.

As concentrações naturais, total ou pseudo-total, de substâncias químicas no solo são primordiais para a obtenção dos VRQ. Entretanto, apesar de não representar o teor de metal que é móvel e biodisponível, são importantes em estudos ambientais de contaminação e poluição com a finalidade de estimar a capacidade máxima que o solo pode disponibilizar. Desta forma, é possível estabelecer uma relação entre as concentrações naturais e as alterações proporcionadas pelas atividades humanas, possibilitando determinar padrões de qualidade para solos e águas subterrâneas.

O CONAMA (2009) preconiza que a proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, visando garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, quando detectada alguma alteração, restaurar sua qualidade corrigindo-o e recuperando-o de forma compatível com os usos previstos. Para esses fins, são considerados solos não contaminados aqueles que apresentam valores de metais iguais ou abaixo dos VRQs (CETESB, 2001; CONAMA, 2009; COPAM, 2011).

A obtenção das concentrações de metais no solo é realizada por diferentes metodologias. Entretanto, visando uma padronização, o CONAMA (2009) recomenda utilizar para o estabelecimento de substâncias inorgânicas, as metodologias determinadas pela USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou suas atualizações (USEPA, 1998).

RODRIGUES & NALINI JÚNIOR (2009) descreveram dois métodos para a determinação de *background* geoquímico, os métodos diretos (geoquímicos) e indiretos (estatístico). Os métodos diretos baseiam-se na análise de amostras livres da interferência antrópica e os valores de metais são determinados pela média das concentrações do elemento em locais de mesma característica, requerendo conhecimento do comportamento geoquímico dos elementos assim como das condições pedológicas e ambientais. Os métodos indiretos têm como característica a utilização da estatística, a qual constitui toda ou parte da população amostrada. Ferramentas como *softwares* computacionais auxiliam no tratamento e interpretação dos dados, sendo possível considerar uma gama de variáveis (RODRIGUES & NALINI JÚNIOR, 2009).

Para os estudos de teores naturais de metais em solos, as técnicas de estatística multivariada são as mais utilizadas. Segundo DEMÉTRIO (2002), essas técnicas possibilitam a interpretação simultânea de um grande número de variáveis, considerando as correlações existentes, a discriminação dos objetos de acordo com os grupos, identificando grupos de variáveis semelhantes que possibilitam a redução dos dados.

A legislação brasileira recomenda ainda, o estabelecimento do percentil 75 ou 90 do universo amostral, sendo previamente retirados os valores anômalos (*outliers*) (CONAMA, 2009). No percentil 90 considera-se que 10% dos valores superiores são anômalos e no percentil 75, 25% dos valores superiores são retirados. Todavia, podem ocorrer

particularidades de uma pequena área que poderão gerar valores naturais de metais anômalos, ou seja, acima dos observados para as demais áreas em estudo. Isto demanda que a área seja descrita com restrição ao seu uso e ocupação (CETESB, 2001).

Para a validação dos valores de referência, CARVALHO (2009), utilizou a técnica estatística de análise discriminante que possibilita, a partir do conhecimento dos atributos selecionados dos solos, obter dados que possam ser comparados com os valores de referência, podendo estimar o valor de cada elemento por meio da técnica de regressão múltipla.

2.7 Região do Médio Paraíba-RJ

O Estado do Rio de Janeiro, localizado na Região sudeste do país, é dividido em oito Regiões de governo, sendo elas: Região Metropolitana do Rio de Janeiro, Região Noroeste Fluminense, Região Norte Fluminense, Região das Baixadas Litorâneas, Região Serrana, Região Centro-Sul, Região do Médio Paraíba e Região da Costa Verde.

A Região de governo, foco deste estudo é a do Médio Paraíba (Figura 2), que abrange os municípios de Barra do Piraí, Barra Mansa, Itatiaia, Pinheiral, Porto Real, Quatis, Resende, Rio Claro, Rio das Flores, Valença e Volta Redonda. A utilização da delimitação por região de governo permite uma melhor tabulação dos dados oficiais do Estado, estatísticos e demográficos, como utilizado por BENTES (2008) em estudos nesta Região.

O Médio Paraíba está conformado ao norte pela Serra da Mantiqueira e ao sul pela Serra do Mar (divisores de águas da bacia), no domínio morfoclimático de mares-de-morros. Abrange o bioma da Mata Atlântica, altamente impactado, segundo dados do GEROE (1995) restando apenas 11% de mata nativa. O clima é caracterizado por apresentar temperatura amena, médios a elevados valores de precipitação pluviométrica, época seca bem definida e baixa a moderada deficiência hídrica (LUMBRERAS et al., 2003).

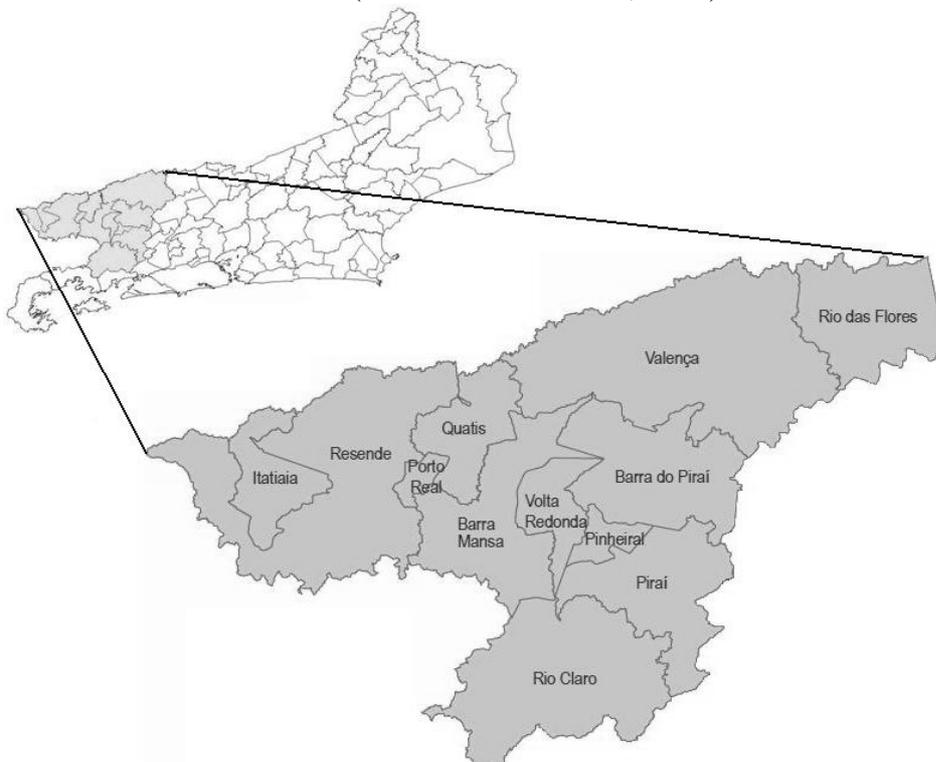


Figura 2. Divisão política da região do Médio Paraíba - RJ, sem escala (adaptado de CEPERJ, 2010).

A Região está inserida no terço médio da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, cujo rio corta a maioria dos municípios e apresenta grande importância econômica pelo

abastecimento hídrico e na geração de energia elétrica para a Região Metropolitana, atendendo a uma população de cerca de 8,5 milhões de habitantes (AGEVAP, 2010).

A Região possui uma localização estratégica, encontrando-se no centro dos principais eixos do país que ligam as mais importantes capitais: São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte, grandes centros consumidores e acumuladores de capital. Também é cortada pelas mais importantes vias de transporte nacional, a rodovia Presidente Dutra (BR-116), a ferrovia Central do Brasil e a rodovia BR-393, conhecida como Rio-Bahia que se inicia entre Volta Redonda e Barra Mansa e prolonga-se até Salvador - BA (BENTES, 2010).

A Região apresenta grande importância econômica para o Estado, sendo a segunda Região mais industrializada, ficando atrás apenas da Região Metropolitana, destacando-se o eixo Volta Redonda - Barra Mansa - Resende (CEPERJ, 2013). As principais atividades econômicas desenvolvidas são as de caráter industrial metal-mecânica, automotiva, metalúrgica, siderúrgica, cimenteira, alimentícia e energética (usinas termoelétricas, termonucleares e hidrelétricas), agropecuária (destacando-se a criação de gado leiteiro e produção de hortifrutigranjeiros) e o comércio varejista (AGEVAP, 2010). Em Volta Redonda, destaca-se a presença da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), fundada em 1941, marco no processo de industrialização do Brasil por ser a primeira grande siderúrgica e ainda hoje é a maior da América Latina (BENTES, 2008).

Sérios acidentes de poluição ambiental têm ocorrido na Região, principalmente ocasionados pelas indústrias, sendo que os principais problemas são: a poluição do ar por gases e partículas emitidas no processo da fabricação de aço e outros produtos; a poluição das águas por efluentes não tratados das indústrias e esgotos domiciliares, despejados no rio Paraíba do Sul; contaminação do solo e água subterrânea pela disposição inadequada dos resíduos sólidos, urbanos e industriais (PEITER & TOBAR, 1998). Desta forma é de extrema necessidade que a região tenha indicadores de qualidade ambiental próprios, visando um gerenciamento ambiental mais preciso.

3. CAPÍTULO I

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE B, Ba, Co, Cr, Cu,
Ni, Pb e Zn PARA OS SOLOS DA REGIÃO DO MÉDIO PARAÍBA – RJ**

3.1 RESUMO

Valores de Referência de Qualidade (VRQ) ou *background* geoquímico para metais pesados são obtidos a partir de teores naturais. Estes valores são utilizados como indicadores da qualidade do solo e águas subterrâneas pelos órgãos ambientais. A avaliação do aporte de metais de origem antrópica no solo é realizada através da comparação com os VRQs. No entanto, esta comparação é mais adequada quando os solos apresentam o mesmo contexto pedológico. Considerando que o Estado do Rio de Janeiro ainda não possui seus VRQs próprios, a alta concentração de indústrias localizadas na Região do Médio Paraíba-RJ e os problemas ambientais já ocorridos, o objetivo deste estudo foi avaliar os teores naturais de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos pouco impactados desta região, visando a proposição de VRQs para um adequado gerenciamento da qualidade destes solos. Foram utilizados 40 pontos coletados nas profundidades 0-20 cm e 20-40 cm para a determinação dos teores pseudo-totais através de digestão em forno micro-ondas, conforme a metodologia 3051A da EPA (USEPA). As leituras dos extratos foram realizadas em aparelho ICP-OES. As amostras foram separadas em três grupos, sendo obtidas as funções de classificação com base nas variáveis Mn, Fe e Mg que são as que melhor se correlacionam com os teores de metais. Foi proposto o estabelecimento dos VRQs para o percentil 75 dos grupos. Os teores de B e Ba, em geral foram altos e os teores de Cu foram baixos. Co, Cr, Ni, Pb e Zn apresentaram teores semelhantes a outros Estados brasileiros. Provavelmente Pb, apresentou relação com o gnaiss, visto que este metal apresentou pouca variação entre os grupos e 71% das amostras foram derivadas de gnaiss.

Palavras chave: *Background* geoquímico. Solos de referência. Elementos-traço.

3.2 ABSTRACT

Standard values of quality (SVQ) or background levels for heavy metals are established from natural values. These values are useful as indicators of the quality of soil and groundwater by environmental agencies. The evaluation of the contribution of anthropogenic metals in soil is performed by comparing the SVQs. However, this comparison is most appropriate when the soils have the same pedological context. Considering that the Rio de Janeiro state (RJ) does not have yet its own SVQs, the high concentration of industries located in the Region of Médio Paraíba - RJ and the environmental problems that have already occurred, the objective of this study was to evaluate the natural concentrations of B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in slightly impacted soils of this region, aiming to propose SVQs for the proper quality management of these soils. The forty points used in this study were collected at a depth of 0-20 and 20-40 cm for the determination of the pseudo-total content by digestion in microwave oven, according to the method 3051A of EPA (USEPA). The readings of the extracts were carried out using an ICP – OES equipment. The samples were separated into three groups, with functions based on Mn, Fe, and Mg, which are the best variables to be correlated with the metal levels. It was proposed the establishment of SVQs for 75 percentile of the groups. The contents of B and Ba were usually high and the content of Cu was usually low. Co, Ni, Pb and Zn showed similar levels to other Brazilian states. Probably, Pb was related to the gneiss, as this metal showed little variation in between groups and 71% of the samples were derived from gneiss.

Keywords: Geochemical background. Trace elements. Soil contamination.

3.3 INTRODUÇÃO

O homem tem contribuído significativamente para a poluição ambiental desde a Revolução Industrial, que foi marcada pela queima de carvão na geração de energia para as indústrias, liberando gases tóxicos na atmosfera, além do grande consumo de recursos naturais (SILVA & GUERRA, 2009). No passado, a falta de conhecimento dos efeitos nocivos das substâncias químicas, como metais pesados, ocasionou contaminações ambientais e sérios problemas de saúde na população.

Atualmente, os problemas ambientais ainda são frequentes pelo aumento populacional, e industrial que geram grandes volumes de resíduos, que em alguns casos, são dispostos de forma inadequada, além de eventuais acidentes. O solo e os rios são os principais receptores destes resíduos, que na maioria dos casos, contêm níveis altos de poluentes e entre eles os metais pesados (CETESB, 2001). As atividades agrícolas também contribuem com a poluição do solo através de repetidas adições de fertilizantes, pesticidas e utilização de resíduos animais na forma de adubos. Os resíduos animais contêm, sobretudo, Cu e Zn que podem elevar os teores destes elementos no solo (GIROTTO, 2007). Além disso, as legislações de preservação do ambiente e regulamentação do destino de resíduos apresentaram-se tardias, com a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei no 6.938), implementada em 1981 e a Lei Nº 9.605, de 1998 que dispõe penalidades sobre atividades lesivas ao meio ambiente, tendo sua alteração para a criação da Política Nacional de Descarte de Resíduos Sólidos (Lei Nº 12.305), apenas em 2010.

Diante disto, os órgãos ambientais necessitam de indicadores para a avaliação da qualidade do solo e águas subterrâneas uma vez que, estudar e preservar o solo é de grande importância também para a preservação dos recursos hídricos, uma vez que a qualidade das águas subterrâneas e superficiais está direta e indiretamente relacionada à qualidade do solo (CETESB, 2001).

O conceito de contaminação de áreas está fortemente ligado a valores de referência do ambiente natural e, de acordo com BURAK (2008), a melhor forma de se avaliar o aporte de metais de origem antrópica no solo, é a sua comparação com um solo no mesmo contexto pedológico, porém, sob condições naturais, onde a interferência antrópica seja mínima ou inexistente.

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para substâncias inorgânicas são determinados a partir de teores de metais pesados naturalmente encontrados no solo (CONAMA, 2009). A distribuição natural de metais pesados nos solos ocorre de forma generalizada, porém em quantidades distintas, devido à natureza do material de origem, dos fatores de formação, processos pedogenéticos e dos atributos que são diferenciados em cada região, alterando suas concentrações no solo (SPOSITO, 2008; PAYE et al., 2010).

De acordo com PAYE (2008), os VRQs representam uma ferramenta útil para identificar áreas contaminadas e contaminantes de interesse em locais específicos, fornecendo uma orientação quantitativa em estudos de avaliação de risco, e para a escolha do melhor método de remediação, reciclagem e disposição de resíduos nos solos.

Estudos de teores naturais de metais pesados já realizados em solos de outros Estados brasileiros têm demonstrado diferenças nas concentrações desses elementos. No Estado de São Paulo, pioneiro na proposição de valores de referência de qualidade (VRQ), os teores naturais obtidos para os elementos, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, foram de 13; 40; 35; 13; 17 e 60 mg kg⁻¹, respectivamente (CETESB, 2005). No Estado do Espírito Santo foi encontrado valores de 14; 69; 11; 17; 9 e 50 mg kg⁻¹ (PAYE et al., 2010), e no Estado de Pernambuco os valores naturais médios obtidos estão na faixa de 3,4 - 3,5; 27 - 30,4; 7,5 - 7,2; 6,7 - 6; 10,7 -

11,2; 18,7 – 22,5 mg kg⁻¹, para estes mesmos metais (BIONDI, 2010). Dessa forma, é imprescindível a determinação de valores orientadores para cada região, como recomendado pela legislação brasileira (CONAMA, 2009).

A Região do Médio Paraíba, localizada no Estado do Rio de Janeiro, apresenta uma demanda destes valores em virtude dos problemas ambientais que já foram relatados pelo órgão ambiental do Estado (INEA).

Diante disto, a determinação dos teores naturais de metais pesados para a proposição de valores de referência de qualidade (VRQs) para os solos da Região, tornará o gerenciamento da qualidade destes solos mais adequado para as condições locais.

Portanto, o objetivo deste capítulo é determinar os teores naturais de metais nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ, em áreas que apresentam as menores interferências antrópicas (fragmentos de matas, matas nativas, pastagens nativas e reflorestamento antigo) para a proposição de VRQs para os elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Seleção dos solos

Foram selecionadas amostras de solos da Região do Médio Paraíba – RJ, cujos pontos de coleta foram determinados com a parceria de pesquisadores da Embrapa Solos. Foi realizada uma análise conjunta através da sobreposição dos planos de informação, sendo utilizado os mapas de solos (CARVALHO FILHO et al., 2000), geologia (SILVA & SILVA, 2000), uso e cobertura do solo do Estado do Rio de Janeiro (FUNDAÇÃO CIDE, 2003) na escala 1:500.000. As variáveis foram cruzadas para obtenção dos pontos com as combinações entre elas, visando obter pontos mais representativos. Também foi utilizado o mapa rodoviário do Estado do Rio de Janeiro com vista apenas de viabilizar o deslocamento para as áreas de coleta, porém, as amostras foram coletadas a cerca de 200m da estrada evitando a interferência dos gases e particulados emitidos pelos veículos.

A análise e sobreposição dos mapas foi realizada através do programa ArcGIS Desktop 10 e para a obtenção dos pontos de amostragem utilizou-se o programa cLHS – Conditioned Latin Hypercube System. O método cLHS é um procedimento de amostragem aleatória estratificada que fornece, de maneira eficiente, a amostragem de variáveis a partir de suas distribuições multivariadas, garantindo que cada variável estará representada de maneira completa através de seus estratos (MINASNY & MCBRATNEY, 2006). Desta forma, selecionou-se 49 pontos para a coleta de solos na Região do Médio Paraíba – RJ (Figura 3, Tabela 1), considerados suficientes para obter toda a variabilidade das covariáveis ambientais.

Atendendo ao recomendado pela Resolução nº420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), para o procedimento de estabelecimento dos Valores Orientadores de Qualidade do solo, os pontos amostrados foram selecionados em áreas de mínima interferência antrópica e distribuídos de modo a representar estatisticamente a área geográfica de ocorrência de cada tipo de solo.

Todos os pontos foram georreferenciados com auxílio de equipamento GPS de navegação GARMIN®, cujas coordenadas, município, geologia e uso do solo para cada ponto estão apresentados na Tabela 1.

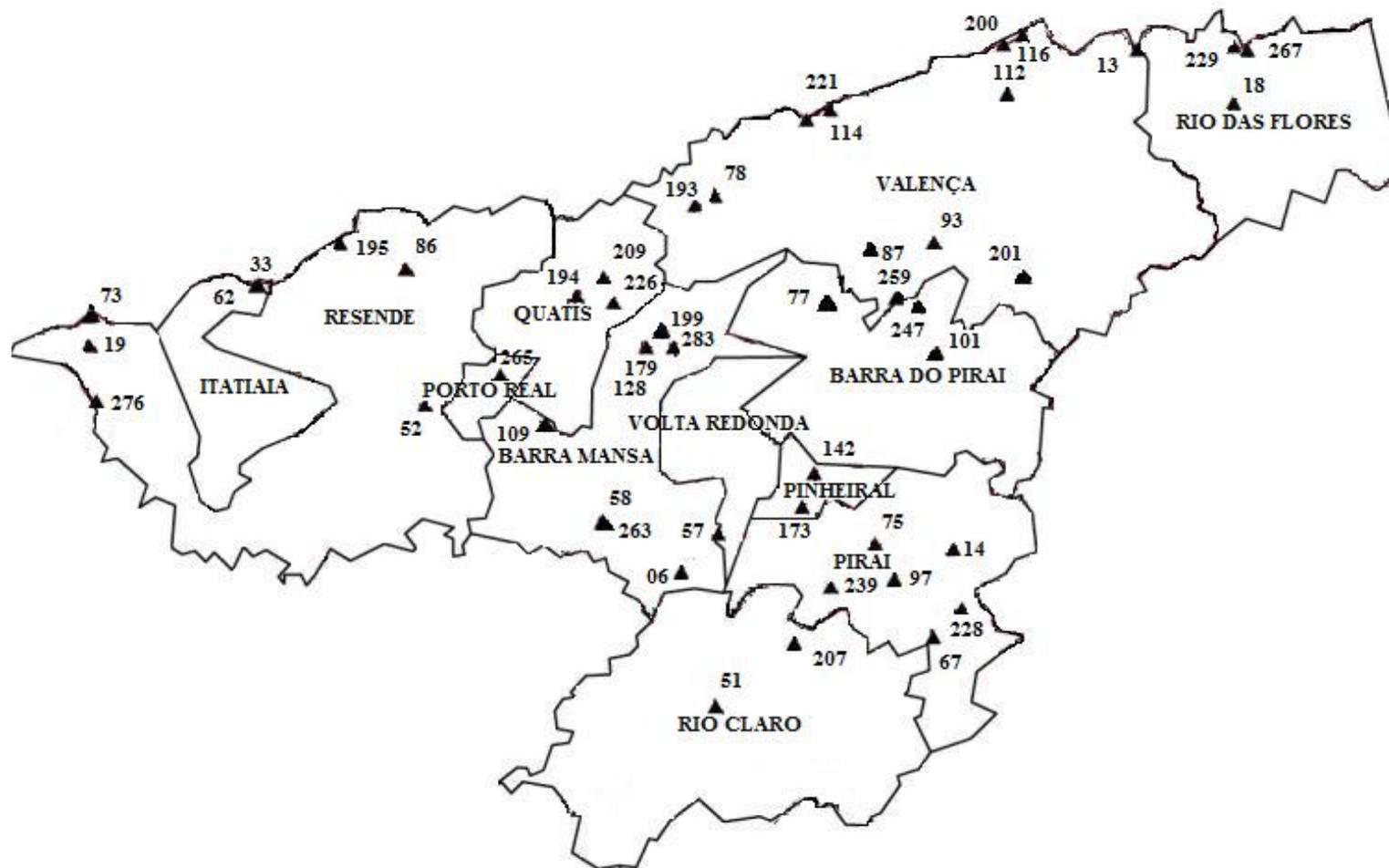


Figura 3. Pontos de coleta de solos da Região do Médio Paraíba Fluminense, Rio de Janeiro.

Tabela 1. Informações dos pontos selecionados para coleta de solos na Região do Médio Paraíba – RJ em áreas de menor interferência antrópica e coordenadas geográficas.

Coordenadas							
Pontos	Descrição de Campo	X	Y	Município	Solo	Geologia	Uso
1	S006	44° 05' 48,2"	22° 35' 06,64"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
2	S013	43° 45' 9,6"	22° 05' 17,1"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
3	S014	43° 51' 15,9"	22° 36' 06,2"	Piraí	PVA	Gnaisse	Pastagem
4	S018	43° 33' 44,2"	22° 07' 10,5"	Rio das Flores	LVA	Granitóide	Pastagem
5	S019	44° 45' 25,4"	22° 24' 06,7"	Resende	RL	Rochas Alcalinas	Florestas
6	S033	44° 33' 29,3"	22° 19' 56,5"	Itatiaia	CX	Gnaisse	Pastagem
7	S051	44° 03' 01,5"	22° 38' 49,1"	Rio Claro	LVA	Gnaisse	Pastagem
8	S052	44° 23' 18,4"	22° 27' 18,1"	Resende	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
9	S057	44° 06' 11,1"	22° 35' 24,2"	Barra Mansa	PVA	Gnaisse	Pastagem
10	S058	44° 11' 54,5"	22° 36' 22,2"	Barra Mansa	PVA	Granitóide	Florestas
11	S062	44° 33' 29,3"	22° 19' 56,5"	Itatiaia	CX	Gnaisse	Pastagem
12	S067	43° 55' 05,1"	22° 37' 27,7"	Piraí	PVA	Gnaisse	Florestas
13	S073	44° 48' 15,9"	22° 21' 02,4"	Resende	RL	Rochas Alcalinas	Florestas
14	S075	43° 55' 54,4"	22° 36' 04,3"	Piraí	LVA	Gnaisse	Pastagem
15	S077	43° 59' 26,9"	22° 21' 24,9"	Barra do Piraí	LVA	Gnaisse	Pastagem
16	S078	44° 07' 31,1"	22° 16' 17,2"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
17	S086	44° 24' 02,8"	22° 19' 26,4"	Resende	CX	Gnaisse	Pastagem
18	S087	43° 57' 19,2"	22° 18' 21,7"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
19	S093	43° 50' 19,0"	22° 18' 15,2"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
20	S097	43° 55' 05,1"	22° 37' 27,7"	Piraí	PVA	Gnaisse	Florestas
21	S101	43° 52' 08,6"	22° 24' 29,8"	Barra do Piraí	PVA	Granitóide	Florestas
22	S109	44° 16' 30,1"	22° 28' 24,8"	Barra Mansa	PVA	Gnaisse	Pastagem
23	S112	43° 46' 19,0"	22° 8' 57,5"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
24	S114	43° 57' 49,4"	22° 8' 24,5"	Valença	CX	Gnaisse	Pastagem
25	S116	43° 45' 9,6"	22° 5' 17,1"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
26	S128	44° 10' 28,2"	22° 23' 54,1"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
27	S142	43° 59' 51,6"	22° 31' 35,4"	Pinheiral	PVA	Gnaisse	Florestas
28	S173	43° 59' 50,5"	22° 34' 6,9"	Pinheiral	PVA	Gnaisse	Pastagem
29	S179	44° 10' 28,2"	22° 23' 54,1"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
30	S193	44° 7' 31,1"	22° 16' 17,2"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
31	S194	44° 14' 49,4"	22° 21' 21,7"	Quatis	LVA	Gnaisse	Pastagem
32	S195	44° 35' 27,3"	22° 19' 19,5"	Itatiaia	LVA	Granitóide	Pastagem
33	S199	44° 10' 28,2"	22° 23' 54,1"	Barra Mansa	LVA	Gnaisse	Pastagem
34	S200	43° 45' 9,6"	22° 5' 17,1"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem

Continuação da tabela 1

35	S201	43° 46' 50,9"	22° 19' 29,5"	Valença	LVA	Gnaisse	Pastagem
36	S207	43° 59' 12,0"	22° 40' 32,0"	Rio Claro	LVA	Granitóide	Florestas
37	S209	44° 14' 49,4"	22° 21' 21,7"	Quatis	LVA	Gnaisse	Florestas
38	S221	43° 57' 49,4"	22° 8' 24,5"	Valença	CX	Gnaisse	Pastagem
39	S226	44° 14' 49,4"	22° 21' 21,7"	Quatis	LVA	Gnaisse	Pastagem
40	S228	43° 51' 19,7"	22° 40' 9"	Piraí	LVA	Granitóide	Florestas
41	S229	43° 37' 21,9"	22° 4' 58,2"	Rio da Flores	LVA	Gnaisse	Pastagem
42	S239	43° 55' 6,1"	22° 37' 4,9"	Piraí	LVA	Gnaisse	Pastagem
43	S247	43° 54' 8,6"	22° 21' 8,5"	Barra do Piraí	LVA	Granulitos	Pastagem
44	S259	43° 55' 13,0"	22° 19' 27,9"	Valença	LVA	Granulitos	Pastagem
45	S263	44° 11' 45,3"	22° 35' 56,7"	Barra Mansa	PVA	Granitóide	Florestas
46	S265	44° 18' 50,1"	22° 25' 27,1"	Porto Real	LA	Sedimentos Terciários	Pastagem
47	S267	43° 33' 35,7"	22° 5' 32,1"	Rio da Flores	LVA	Gnaisse	Pastagem
48	S276	44° 42' 50,4"	22° 28' 18,7"	Resende	LVA	Gnaisse	Pastagem
49	S283	44° 7' 49,4"	22° 23' 51,6"	Barra Mansa	LVA	Granitóide	Pastagem

LVA: Latossolo Vermelho-Amarelo; LA: Latossolo Amanrelo; PVA: Argissolo Vermelho-Amarelo; CX: Cambissolo; RL: Neossolo

3.4.2 Coleta e preparo dos solos

As amostras de solo foram coletadas através de abertura de covas com pá reta em duas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm, totalizando 98 amostras com aproximadamente 2kg de solo cada. As profundidades foram marcadas e coletou-se primeiramente a profundidade inferior para evitar contaminação da amostra com fragmentos da camada superior. As amostras foram previamente acondicionadas em sacos plásticos para o transporte.

Após a coleta, as amostras foram dispostas em bancadas, sobre papel branco para secar ao ar na casa de vegetação do Departamento de Solos da UFRRJ. Foram cobertos com tela tipo filó para minimizar as possíveis contaminações através da deposição de partículas.

O preparo das amostras consistiu na maceração dos solos em almofariz de ágata e peneirados em peneira de aço inox de malha de 2 mm, para as análises físicas e químicas e em peneira de 0,150 mm para o procedimento da digestão do solo. Foram armazenados em potes de polietileno para obtenção de um banco de dados de solos e para aguardar os procedimentos analíticos (figura 4).

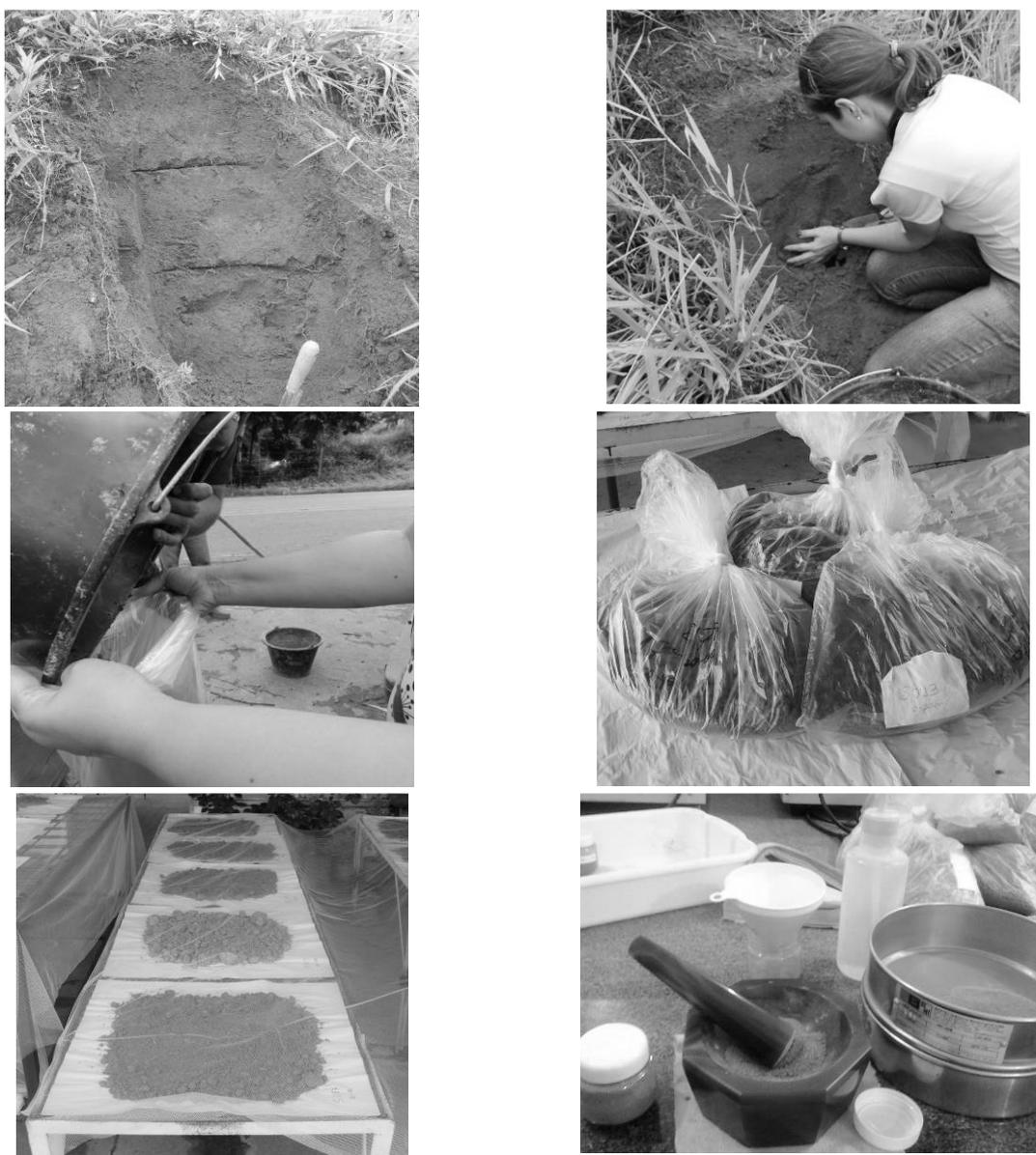


Figura 4. Trincheira com as profundidades marcadas, coleta, acondicionamento das amostras em saco plástico, secagem das amostras e preparo do solo.

3.4.3 Análise dos solos

As análises químicas e físicas foram realizadas nas 98 amostras coletadas e consistiram nas determinações de carbono orgânico, pH em H₂O (1:2,5), cátions trocáveis, acidez potencial, cálculo da soma das bases, capacidade de troca catiônica e quantificação das frações granulométricas (fração areia, silte e argila) conforme método proposto pela EMBRAPA (1997). Com os dados da caracterização do solo, realizou-se uma avaliação para verificar se haviam amostras com resultados incoerentes, que indicaria influência antrópica e verificou-se que algumas amostras apresentaram valores discrepantes acima de 95% de probabilidade bivariada, tendo um fator de enriquecimento muito elevado entre as profundidades coletadas, sobretudo nos teores de fósforo, potássio e/ou cálcio, associados à áreas de pastagem, não correspondendo aos teores encontrados em áreas próximas. Portanto, optou-se por retirar 18 amostras (9 pontos de coleta), restando 80 amostras para as análises.

Para a determinação dos teores pseudo-totais dos metais foi utilizada a metodologia da EPA 3051A, descrito em USEPA (1998). O método consistiu em pesar 0,5g da amostra de solo, colocados em tubos de teflon onde foram adicionados 9 ml de HNO₃ e 3 ml de HCl. A digestão foi realizada em triplicata em sistema fechado, por radiação micro-ondas em equipamento da marca Marx Xpress, por 8 min e 40 seg até atingir 175 °C, sendo mantida essa temperatura por mais 4 min e 30 seg. Após o resfriamento, os extratos foram transferidos para tubos de ensaio, avolumados a 25 ml com água destilada, passadas por filtração lenta e armazenados em frascos tipo Falcon de polietileno.

O controle de qualidade da análise foi realizado a partir de material certificado, sendo utilizado o SRM 2709 *San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations)*, certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2003). Para cada digestão no forno micro-ondas, foi adicionada uma amostra certificada, sendo realizada posteriormente uma média de cinco amostras para avaliar a taxa de recuperação.

Para determinação das concentrações de metais pesados, os extratos foram analisados em aparelho de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES) do laboratório de análises da Embrapa Solos.

3.4.4 Análises estatísticas

O estabelecimento de faixas de concentração de referência e de limites máximos considerados normais no solo tem sido feito por diferentes procedimentos estatísticos. Sendo mais usados os métodos estatísticos multivariados que simplificam e facilitam a interpretação do fenômeno, possibilitando a interpretação simultânea de um grande número de variáveis (FADIGAS et al., 2002; DEMÉTRIO, 2002; MINGOTI, 2005 apud HUGEN, 2011).

As amostras em estudo não apresentaram fator de enriquecimento significativo entre as profundidades coletadas, sendo consideradas iguais e, devido a isto, não foram separadas pelas suas profundidades para a realização das análises estatísticas.

A análise estatística descritiva dos teores de metais foi feita por parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão e coeficiente de variação) através da planilha de cálculo do Microsoft[®] Office Excel[®]. A determinação dos coeficientes de correlação de Pearson foi realizada no programa computacional SAS (2010), considerando um nível de significância estatística de 1% de probabilidade.

Para os procedimentos estatísticos da análise multivariada, foram realizadas três amostragens aleatórias, em 20% das 80 amostras de solo (observações), de modo a compor três sub-amostras de validação. Visando uma distribuição espacial homogênea destas sub-amostras, as 80 observações, inicialmente coletadas, foram divididas em oito quadrantes de dez observações, com base em suas proximidades espaciais no sentido norte-sul. De cada quadrante foram retiradas aleatoriamente duas observações, totalizando 16 observações de validação, permanecendo uma sub-amostra de treinamento com 64 observações, que foi utilizada na elaboração dos modelos estatísticos.

Foi realizada uma Análise de Agrupamento através da distância euclidiana como medida de similaridade e o método Ward para a ligação das observações (SAS, 2010). Para isso utilizou-se como variáveis de agrupamento (dados padronizados para média 0 e variância 1) os valores médios pseudo-totais de oito elementos: B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A avaliação do grau de multicolinearidade entre as variáveis foi feita pelo número de condição (NC) da matriz de correlação de Pearson, como sugerido por MONTGOMERY & PECK (1981). O NC representa a razão entre o autovalor máximo e mínimo da matriz de correlação ($NC = \lambda_{\max} / \lambda_{\min}$), que variou de 38 a 76, indicando uma multicolinearidade fraca (<100), o que é desejável, visto que a multicolinearidade dificulta a verificação da

contribuição relativa de cada variável explicativa sobre a variável dependente (HAIR et al., 2005).

Para a definição dos grupos, cujo objetivo é promover uma homogeneidade nas observações dentro e heterogeneidade entre os grupos, foi feita uma análise visual do dendograma, que indicou a formação de dois ou três grupos. Para a escolha do número adequado de grupos, a taxa de erro de classificação foi testada pela validação cruzada na Análise Discriminante. Nesta análise foi utilizada como variáveis discriminadoras os teores pseudo-totais de metais utilizados no agrupamento, com probabilidade igual de classificação entre os grupos e assumindo igualdade da matriz de covariância.

Após definição dos grupos, foram feitas sucessivas Análises Discriminantes para realocar as observações dentro dos grupos até alcançar a taxa de 0% de erro de classificação pelo método de validação cruzada. Este procedimento é definido, neste trabalho, como Realocação com Análise Discriminante (RAD), e tem como objetivo inserir uma fonte de variação no processo de separação dos grupos de modo a propiciar uma análise mais robusta.

Após a obtenção dos grupos, para a seleção das variáveis do solo que melhor os discriminem, foi usado o procedimento *proc stepdisc* do programa estatístico SAS (2010), com os critérios de seleção *backward* e *stepwise* a 5% de probabilidade de entrada ou saída de variáveis do modelo. Com este procedimento foram estabelecidos possíveis conjuntos de variáveis do solo que se adequariam em modelo discriminante para os grupos formados. Nesta etapa foram assumidas 18 sub-amostras de treinamento em função de três repetições analíticas, duas técnicas de agrupamento (Análise de Agrupamento -AA- e Realocação por Análise Discriminante -RAD-) e três sub-amostragens de treinamento (3 sub-amostras tomadas aleatoriamente). Posteriormente foi verificada, em uma Análise Discriminante, a estabilidade de cada conjunto de variáveis, selecionadas pelo procedimento *proc stepdisc*, com base no coeficiente de variação das constantes multiplicadoras (β) do modelo discriminante e na taxa de erro pela Validação Cruzada. Isto permitiu melhor definição das variáveis que serão usadas para elaborar as funções discriminantes. Após definição das variáveis do solo foram então elaboradas as funções discriminantes de classificação de cada grupo.

Para a proposição dos VRQs, os teores pseudo-totais naturais de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, foram avaliados através das médias gerais, média de cada grupo e percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugerido pelo CONAMA (2009), sendo os percentis obtidos para os valores gerais e para cada grupo.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Caracterização dos atributos físicos e químicos do solo

Os resultados da caracterização dos atributos físicos e químicos das 80 amostras de solo estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que o pH varia de 4,2 a 7,6, porém a maioria dos solos são ácidos (pH de 4,2 a 6,4) (RAIJ et al., 1997), exceto em 11,2% das amostras que apresentam pH mais elevado, acima de 6,5. Verifica-se que, em geral, os teores de carbono orgânico (CO) nos os solos deste estudo são baixos, onde 62,5% das amostras apresentaram teores de CO entre 1 e 2% e 28,7% das amostras com teores menores que 1%. Os teores de P e K variaram de 1 a 11 e 3 a 156 mg dm⁻³, sendo que as médias foram 2,8 e 43 mg dm⁻³, respectivamente. Os valores médios de Ca, Mg, Al, H+Al e Na foram 1,21; 0,48; 1,16; 4,65 e 0,05 cmolc dm⁻³. A capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (valor T), apresentou-se média na maior parte dos solos, com valores de 4,3 a 8,6 cmolc dm⁻³ (ALVAREZ VENEGAS & RIBEIRO, 1999).

Quanto aos atributos físicos, o teor de areia variou de 65 a 879 g kg⁻¹, o teor de silte variou de 77 a 580 g kg⁻¹ e a argila variou de 36 a 554 g kg⁻¹. Portanto, 35% das amostras apresentam textura média, caracterizado pelo teor de areia entre 150 e 700 g kg⁻¹ e teor de argila de 150 a 350 g kg⁻¹ e outros 35% dos solos apresentaram textura argilosa, caracterizado pelo teor de argila entre 350 a 600 g kg⁻¹ (EMBRAPA, 1997).

Na tabela 3 estão apresentados os resultados da análise descritiva das 18 amostras (9 pontos de coleta) retiradas das análises. Verifica-se que as médias de P, K, Ca e Mg foram de 13,8 e 89,2 mg/dm³; 5,3 e 1,4 cmolc /dm³ respectivamente, sendo muito superiores as médias das amostras mantidas nas análises, como pode ser observado em que a média dos teores de P é cerca de cinco vezes superior. Estes teores elevados não correspondem aos teores observados em áreas próximas. Desta forma, pode-se inferir que estas áreas sofreram interferência antrópica, possivelmente alguma adubação foi realizada visto que, em sua maioria, são áreas de pastagem. Portanto justifica-se a retirada destas amostras com o objetivo de não comprometer os resultados estatísticos.

Tabela 2. Resultados da análise química e granulométrica das amostras de solo em duas profundidades.

Amostra	Desc de Campo	Prof (cm)	pH	P *	K *	Ca	Mg	Al	H +Al	Na	C	MO	SB	T	t	m	V	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					%	g dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³			%	g kg ⁻¹			
1	S006	0-20	4,9	2	95	0,8	0,7	0,5	3,6	0,0	1,3	22,8	1,8	5,4	2,3	22	33	413	138	449
2		20-40	5,4	3	29	1,0	0,7	0,1	1,7	0,04	0,68	11,7	1,8	3,5	1,9	5	52	354	92	554
3	S013	0-20	5,8	3	57	2,5	0,9	0,0	3,6	0,07	1,71	29,5	3,6	7,2	3,6	0	50	606	220	174
4		20-40	5,8	1	17	2,3	0,6	0,1	2,0	0,05	0,92	15,9	3,0	5,0	3,1	3	60	569	178	253
5	S014	0-20	4,8	3	86	0,7	0,4	1,5	4,7	0,12	1,32	22,8	1,4	6,1	2,9	51	23	448	160	392
6		20-40	4,7	2	60	0,4	0,2	2,2	5,1	0,07	1,32	22,8	0,8	5,9	3,0	73	14	462	150	388
7	S018	0-20	5,6	8	88	1,7	1,5	0,1	3,7	0,04	2,28	39,3	3,5	7,2	3,6	3	48	405	180	415
8		20-40	5,1	1	17	0,2	0,1	0,4	2,6	0,03	0,87	15,0	0,4	3,0	0,8	52	13	474	114	412
9	S033	0-20	6,0	6	72	3,5	1,0	0,0	5,2	0,03	2,42	41,7	4,7	9,9	4,7	0	48	605	145	250
10		20-40	5,6	2	41	0,5	0,3	0,5	7,2	0,05	1,89	32,6	1,0	8,2	1,5	34	12	569	136	295
11	S051	0-20	5,9	3	33	2,0	1,4	0,2	2,6	0,08	1,26	21,7	3,6	6,2	3,8	5	58	596	156	248
12		20-40	6,0	2	14	1,5	1,6	0,3	2,0	0,10	0,77	13,3	3,2	5,2	3,5	8	62	546	161	293
13	S052	0-20	5,0	3	31	0,4	0,2	1,8	6,0	0,03	1,32	22,8	0,7	6,7	2,5	72	11	608	99	293
14		20-40	4,5	1	7	0,1	0,1	2,3	4,9	0,04	0,92	15,9	0,3	5,2	2,6	90	5	597	77	326
15	S058	0-20	4,5	5	112	0,4	0,8	1,6	5,5	0,03	1,59	27,4	1,5	7,0	3,1	51	22	574	220	206
16		20-40	4,3	2	64	0,1	0,1	1,7	4,2	0,04	0,96	16,6	0,4	4,6	2,1	81	9	581	205	214
17	S062	0-20	5,9	4	33	2,8	0,8	0,2	4,4	0,05	2,08	35,9	3,7	8,1	3,9	5	46	520	267	213
18		20-40	5,4	1	10	0,4	0,5	1,4	5,0	0,06	0,92	15,9	1,0	6,0	2,4	59	16	500	236	264
19	S067	0-20	5,4	3	69	0,9	0,6	0,6	4,4	0,08	1,65	28,4	1,8	6,2	2,4	25	29	681	125	194
20		20-40	5,0	1	19	0,3	0,2	1,7	3,6	0,04	0,96	16,6	0,6	4,2	2,3	74	14	689	115	196
21	S073	0-20	4,8	6	79	0,4	0,1	4,1	16,3	0,06	3,29	56,7	0,8	17,1	4,9	84	4	400	216	384
22		20-40	4,9	1	29	0,1	0,1	4,4	11,1	0,04	1,77	30,5	0,3	11,4	4,7	93	3	410	239	351
23	S075	0-20	4,3	6	26	0,1	0,1	2,8	8,6	0,03	1,71	29,5	0,3	8,9	3,1	90	3	523	97	380
24		20-40	4,2	2	14	0,1	0,1	2,6	5,7	0,03	1,21	20,9	0,3	6,0	2,9	91	4	487	92	421
25	S077	0-20	5,0	3	50	0,7	0,2	0,6	5,3	0,05	1,83	31,5	1,1	6,4	1,7	36	17	506	250	244

Continuação da tabela 2

Amostra	Desc de Campo	Prof (cm)	pH	P *	K *	Ca	Mg	Al	H+Al	Na	C	MO	SB	T	t	m	V	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					%	g dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³			%	g kg ⁻¹			
26		20-40	5,2	1	14	0,1	0,1	0,6	3,3	0,04	0,92	15,9	0,3	3,6	0,9	69	8	467	195	338
27	S078	0-20	5,4	9	79	1,8	1,3	0,2	5,1	0,04	1,83	31,5	3,3	8,4	3,5	6	40	426	181	393
28		20-40	4,9	3	26	0,2	0,2	1,3	4,9	0,04	1,11	19,1	0,5	5,4	1,8	72	9	443	138	419
29	S086	0-20	5,0	4	91	0,8	0,2	1,3	6,6	0,05	1,89	32,6	1,3	7,9	2,6	50	16	516	191	293
30		20-40	5,0	2	26	0,1	0,1	1,7	6,0	0,07	1,37	23,6	0,3	6,3	2,0	83	5	538	162	300
31	S087	0-20	6,0	4	72	2,2	0,8	0,1	3,6	0,03	1,89	32,6	3,2	6,8	3,3	3	47	522	214	264
32		20-40	5,3	2	14	0,4	0,1	0,5	3,7	0,03	1,06	18,3	0,6	4,3	1,1	47	13	590	155	255
33	S093	0-20	5,6	2	55	0,8	0,4	0,2	3,0	0,04	1,32	22,8	1,4	4,4	1,6	13	32	401	209	390
34		20-40	5,7	3	12	0,2	0,2	0,0	1,0	0,03	0,64	11,0	0,5	1,5	0,5	0	32	419	219	362
35	S101	0-20	5,0	4	76	0,8	0,4	1,7	8,7	0,05	2,28	39,3	1,4	10,1	3,1	54	14	474	167	359
36		20-40	5,1	1	14	0,1	0,1	1,7	5,3	0,03	1,21	20,9	0,3	5,6	2,0	86	5	349	167	484
37	S109	0-20	5,9	6	43	5,6	1,4	0,0	3,1	0,05	1,65	28,4	7,2	10,3	7,2	0	70	404	276	320
38		20-40	5,6	1	24	3,5	1,2	0,3	2,9	0,04	1,06	18,3	4,8	7,7	5,1	6	62	217	316	467
39	S112	0-20	5,7	1	45	2,3	1,2	0,4	5,1	0,05	1,83	31,5	3,7	8,8	4,1	10	42	436	276	288
40		20-40	5,6	1	10	1,2	0,6	0,8	4,2	0,04	1,26	21,7	1,9	6,1	2,7	30	31	302	192	506
41	S114	0-20	5,7	11	110	3,8	2,3	0,0	3,3	0,05	1,71	29,5	6,4	9,7	6,4	0	66	681	197	122
42		20-40	6,4	3	156	1,5	2,1	0,0	0,5	0,04	0,35	6,0	4,0	4,5	4,0	0	89	879	85	36
43	S116	0-20	5,3	3	3	0,2	0,1	2,0	5,1	0,04	1,37	23,6	0,3	5,4	2,3	85	6	530	192	278
44		20-40	5,1	1	10	0,1	0,1	1,8	4,9	0,04	1,11	19,1	0,3	5,2	2,1	87	5	516	135	349
45	S128	0-20	5,9	3	64	0,6	0,4	1,7	7,4	0,04	1,89	32,6	1,2	8,6	2,9	59	14	461	193	346
46		20-40	4,7	1	19	0,1	0,1	2,0	5,5	0,03	0,92	15,9	0,3	5,8	2,3	88	5	465	151	384
47	S193	0-20	5,2	4	124	0,5	0,5	1,3	6,8	0,04	1,95	33,6	1,4	8,2	2,7	49	17	376	432	192
48		20-40	5,0	1	10	0,1	0,1	1,7	4,7	0,08	1,16	20,0	0,3	5,0	2,0	85	6	65	580	355
49	S194	0-20	4,9	4	129	0,5	0,4	1,4	6,4	0,04	2,08	35,9	1,3	7,7	2,7	52	17	369	165	466
50		20-40	5,0	1	57	0,1	0,1	1,8	5,2	0,04	1,21	20,9	0,4	5,6	2,2	82	7	390	128	482

Continuação da tabela 2

Amostra	Desc de Campo	Prof (cm)	pH	P *	K *	Ca	Mg	Al	H+Al	Na	C	MO	SB	T	t	m	V	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					%	g dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³			%	g kg ⁻¹			
51	S195	0-20	5,0	3	33	0,1	0,1	1,8	8,0	0,04	1,95	33,6	0,3	8,3	2,1	85	4	442	217	341
52		20-40	5,3	1	10	0,1	0,1	1,3	5,5	0,03	1,26	21,7	0,3	5,8	1,6	84	4	440	221	339
53	S199	0-20	7,4	8	14	5,5	0,3	0,0	1,5	0,06	1,06	18,3	5,9	7,4	5,9	0	80	629	150	221
54		20-40	5,2	1	7	0,8	0,1	1,9	4,4	0,04	0,77	13,3	1,0	5,4	2,9	66	18	482	137	381
55	S200	0-20	5,1	3	24	0,3	0,1	1,4	5,5	0,04	1,42	24,5	0,5	6,0	1,9	74	8	556	203	241
56		20-40	5,0	1	12	0,2	0,1	1,2	4,3	0,08	0,82	14,1	0,4	4,7	1,6	75	9	534	156	310
57	S201	0-20	5,2	3	36	0,8	0,1	2,0	7,6	0,05	2,01	34,7	1,0	8,6	3,0	66	12	385	163	452
58		20-40	5,0	1	10	0,2	0,1	1,7	5,8	0,03	1,01	17,4	0,4	6,2	2,1	83	6	364	133	503
59	S207	0-20	4,4	3	64	0,2	0,2	2,4	7,1	0,02	1,53	26,4	0,6	7,7	3,0	80	8	590	115	295
60		20-40	4,4	1	26	0,1	0,1	1,3	5,2	0,03	0,87	15,0	0,3	5,5	1,6	81	5	552	96	352
61	S221	0-20	5,2	1	45	0,1	0,3	1,7	4,4	0,07	1,06	18,3	0,6	5,0	2,3	74	12	424	139	437
62		20-40	5,4	1	45	0,1	0,1	1,3	3,8	0,04	0,68	11,7	0,4	4,2	1,7	79	9	332	156	512
63	S226	0-20	5,6	2	45	2,1	0,9	0,1	4,2	0,05	1,89	32,6	3,2	7,4	3,3	3	43	470	222	308
64		20-40	5,4	1	22	0,7	0,4	0,1	2,7	0,05	0,92	15,9	1,2	3,9	1,3	8	31	455	153	392
65	S229	0-20	7,4	7	17	3,3	0,9	0,0	0,6	0,09	0,82	14,1	4,3	4,9	4,3	0	88	698	192	110
66		20-40	7,2	6	36	3,2	0,7	0,0	0,9	0,04	1,01	17,4	4,0	4,9	4,0	0	82	592	239	169
67	S239	0-20	7,0	4	156	3,8	1,4	0,0	2,0	0,04	1,53	26,4	5,6	7,6	5,6	0	74	345	307	348
68		20-40	6,2	2	114	1,2	0,8	0,0	1,4	0,05	0,51	8,8	2,3	3,7	2,3	0	63	354	173	473
69	S247	0-20	5,3	2	22	0,7	0,1	1,3	7,6	0,03	1,77	30,5	0,9	8,5	2,2	59	10	416	220	364
70		20-40	5,2	1	10	0,1	0,1	0,9	6,3	0,05	1,42	24,5	0,3	6,6	1,2	77	4	418	225	357
71	S259	0-20	7,6	4	29	6,5	0,6	0,0	0,9	0,03	1,42	24,5	7,2	8,1	7,2	0	89	291	306	403
72		20-40	6,9	1	17	4,4	0,4	0,0	2,6	0,03	1,53	26,4	4,9	7,5	4,9	0	65	293	253	454
73	S263	0-20	5,1	2	36	0,8	0,3	1,1	3,9	0,04	1,32	22,8	1,2	5,1	2,3	47	24	528	132	340
74		20-40	4,8	1	17	0,3	0,1	1,8	4,0	0,02	0,77	13,3	0,5	4,5	2,3	80	10	431	116	453
75	S265	0-20	5,0	3	62	1,5	0,5	3,4	6,6	0,06	1,37	23,6	2,2	8,8	5,6	61	25	600	142	258

Continuação da tabela 2																				
Amostra	Desc de Campo	Prof (cm)	pH	P *	K *	Ca	Mg	Al	H +Al	Na	C	MO	SB	T	t	m	V	Areia	Silte	Argila
				mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					%	g dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³			%	g kg ⁻¹			
76		20-40	4,8	1	17	0,6	0,2	6,9	4,6	0,03	0,73	12,6	0,9	5,5	7,8	89	16	509	126	365
77	S276	0-20	5,5	1	31	1,6	0,4	0,4	3,5	0,09	1,42	24,5	2,2	5,7	2,6	16	38	312	260	428
78		20-40	5,1	1	10	0,8	0,2	1,1	3,1	0,04	0,82	14,1	1,1	4,2	2,2	51	26	309	196	495
79	S283	0-20	6,0	4	31	3,9	0,6	0,1	4,7	0,06	1,53	26,4	4,6	9,3	4,7	2	50	527	217	256
80		20-40	4,9	2	7	1,1	0,2	1,7	3,6	0,04	0,92	15,9	1,4	5,0	3,1	56	27	557	159	284
Média			5,38	2,8	43	1,21	0,48	1,16	4,65	0,05	1,35	23,32	1,85	6,5	3	45,2	28	477,4	186	336,2
Mediana			5,2	2	31	0,7	0,3	1,25	4,5	0,04	1,32	22,8	1,2	6,1	2,7	51,5	17	472	170	347
Mínimo			4,2	1	3	0,1	0,1	0	0,5	0	0,35	6	0,3	1,5	0,5	0	3	65	77	36
Máximo			7,6	11	156	6,5	2,3	6,9	16,3	0,12	3,29	56,7	7,2	17,1	7,8	93,0	89	879	580	554
Desvio Padrão			0,71	2,10	35,9	1,45	0,49	1,17	2,4	0,02	0,51	8,75	1,8	2,23	1,5	34,4	25	121,4	75,6	103,1

* P e K = usado extrator Carolina do Norte
m = saturação por alumínio; t = CTC efetiva; T = CTC a pH 7,0

Tabela 3. Análise descritiva das amostras retiradas.

	pH	P *	K *	Ca	Mg	Al	H +Al	Na	C	MO	S.B.	T	t	m	V	Areia	Silte	Argila
		mg/dm ³		cmol _c /dm ³					%	g/dm ³	cmol _c /dm ³			%	g/kg			
Média	6,2	13,8	89,2	5,3	1,4	0,3	2,9	0,1	1,2	21,4	7	9,8	7,3	17,1	58,1	469,7	259,0	271,3
Mediana	6	4	52	2,5	1,2	0	2,8	0,06	1	17,4	4,5	7	4,5	0,0	64,4	482	251	248
Mínimo	5	1	7	0,1	0,1	0	0,6	0,02	0,8	13,3	0,3	3,7	1	0,0	6,3	123,0	123,0	101
Máximo	7,9	52	456	14,7	4,7	1,6	4,9	0,22	2,1	36,9	19,6	23,3	19,7	77,1	92,2	634,0	589,0	626
Desvio padrão	0,82	16,4	109,3	5,1	1,3	0,6	1,06	0,07	0,4	7,5	6,7	5,8	5,8	28,1	30,6	131,5	101,8	123,9

3.5.2 Recuperação dos metais em solos certificados

Para avaliar a qualidade dos procedimentos analíticos, os resultados de metais foram comparados com os materiais de referência SRM 2709 *San Joaquin soil* certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2003) (tabela 4). Entretanto o valor certificado é obtido através de digestão total e o método utilizado neste estudo é o de digestão pseudo-total, portanto é recomendado utilizar as recuperações baseadas em valores lixiviados (*leachable concentrations*), como utilizado por BIONDI (2011). As recuperações para os metais analisados (B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foram satisfatórias, acima de 60%, apenas Pb apresentou taxa mais baixa, com recuperação de 43%.

Tabela 4. Taxa de recuperação dos metais pesados no solo de referência padrão SRM 2709 – *San Joaquin soil*, obtido pelo método EPA 3051A.

	Valor Determinado	Valor Certificado ¹ mg kg ⁻¹	Valor Lixiviado ¹	Recuperação (lixiviado) ³ %
B	86,31	ND	ND	ND
Ba	272,88	968 ± 40	398	69
Co	7,56	13,4 ± 0,7	12	63
Cr	51,68	130 ± 4	79	65
Cu	19,18	34,6 ± 0,7	32	60
Ni	48,50	88 ± 5	78	62
Pb	5,58	18,9 ± 0,5	13	43
Zn	63,18	106 ± 3	100	63

¹NIST: National Institute of Standards and Technology.

² Taxa de recuperação do valor determinado = (valor determinado (NIST)/valor certificado) x 100.

³ Taxa de recuperação do valor lixiviado = (mediana lixiviado (NIST)/valor certificado) x 100.

ND – valores não determinados pelo NIST (2003).

3.5.3 Análise descritiva e correlação dos teores naturais de metais no solo

Os valores pseudo-totais médios, mediana, valores mínimos e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação dos teores naturais de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn encontrados em solos de referência da Região do Médio Paraíba – RJ, estão apresentados na tabela 5.

Verifica-se que Ba e Co apresentaram os maiores coeficientes de variação (CV), de 123% e 101% respectivamente e o menor CV foi observado no B, seguido do Cr e Pb.

O Ba foi o elemento que mais variou como pode ser observado pelo valor mínimo e máximo (2,8 a 258 mg kg⁻¹). O desvio padrão do Ba foi o maior dentre os metais, representando grande dispersão dos valores. BIONDI (2011) e CAIRES (2009) também encontraram grande variação nos teores naturais de Ba. O Co teve o menor desvio em relação à média e apresentou valor mínimo de 0,15 mg kg⁻¹ e máximo de 20,58 mg kg⁻¹.

Os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn provavelmente apresentam distribuição normal, devido à mediana se aproximar da média. Os valores mínimos obtidos desses elementos foram 3,95; 0,07; 0,47; 1,50 e 10,10 mg kg⁻¹ e os valores máximos 89,27; 23,23; 18,03; 31,57 e 79,33 mg kg⁻¹, respectivamente. B apresentou valor mínimo de 30,93 mg kg⁻¹ e máximo de 167,72 mg kg⁻¹.

Estes resultados discrepantes são esperados, haja vista que a distribuição de metais no solo, sob condições naturais, é aleatória (PAYE, 2008) e influenciada por vários fatores como

a composição do material de origem, fatores de formação do solo e características físicas e químicas do solo, como foi exposto na revisão de literatura.

Tabela 5. Teores naturais médios, mediana, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ.

	Média ¹	Mediana ¹	Mínimo ¹	Máximo ¹	Desvio Padrão ¹	CV ¹
	mg kg ⁻¹					%
B	94,08	88,52	30,93	167,72	31,56	33,6
Ba	40,57	20,84	2,85	258,11	49,91	123,0
Co	4,71	2,67	0,15	20,58	4,76	101,1
Cr	41,12	38,31	3,95	89,27	17,79	43,3
Cu	6,92	4,86	0,07	23,23	5,75	83,1
Ni	6,13	5,21	0,47	18,03	4,28	69,8
Pb	12,31	11,84	1,50	31,57	5,85	47,6
Zn	25,42	21,80	10,10	79,33	13,50	53,1

¹Total de 80 amostras, sendo 40 pontos coletados nas profundidades 0-20 e 20-40 cm.

A correlação linear de Pearson entre os teores de metais pesados e destes com as propriedades do solo, a um nível de significância de 1%, estão apresentados na tabela 6. De maneira geral, os metais apresentaram altas correlações entre si, possivelmente devido às ocorrências conjuntas nos minerais primários presentes no material de origem (OLIVEIRA et al., 2004).

Foram observadas correlações positivas e significativas de Fe e/ou Mn com todos os metais sugerindo uma elevada afinidade geoquímica entre esses elementos, como observado no estudo realizado por COSTA (2013). Isto também se deve a estes elementos serem os principais constituintes de rochas e os metais apresentam-se como elementos acessórios. Além disso, são os principais controladores da retenção e mobilidade de metais no solo, juntamente com o pH (SIPOS et al., 2008; FADIGAS et al., 2006; ALLOWAY, 1990). O B e o Cr não apresentaram correlação com o Mn, em contrapartida o B apresentou altíssima correlação, de 95%, com o Fe e correlações significativas e positivas com o Al (51%), argila (43%) e pH (30%). Segundo McPHAIL et al. (1972), os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, componentes da fração argila, são capazes de adsorver grandes quantidades de B, principalmente em pH alcalino. Provavelmente estes atributos se correlacionaram positivamente com o B pelo fato de estarem intimamente ligados à sua adsorção. O Cr apresentou comportamento bastante semelhante ao B, visto que a correlação foi alta entre eles (72%), sendo influenciado pelos mesmos atributos, exceto a argila. Em estudo de geoquímica realizado por BIONDI (2010), foi verificado que Fe e Mn podem indicar indiretamente, teores de outros metais pesados, como verificado neste estudo para os teores de B e Cr.

Os metais Ba, Co, Ni e Zn por apresentarem estreita correlação entre si ($r > 70\%$), o comportamento destes elementos no solo também foi bastante semelhante, cujos atributos que se correlacionaram positivamente foram pH, Ca, Mg, Mn e tiveram correlação inversa com a argila. Além destes atributos, o Ni se correlacionou ainda com Fe e Al.

O Ba apresentou coeficiente de correlação elevado com o Mg (77%). KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE (2007), relatam que o Ba possui comportamento semelhante ao Ca e Mg, podendo até mesmo substituir estes elementos na estrutura de minerais carbonáticos. Predominantemente, o Ba no solo está presente na composição de carbonatos e sulfatos (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Isso explica a correlação positiva do Ba com o Ca.

O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos, sendo estes mais móveis em condições de pH mais baixo, caracterizando a acidez, por outro lado, a maior retenção de metais ocorre tanto em condições de pH mais elevado, como em solo com maior teor de argila e óxidos, e/ou em solos com maiores quantidades de matéria orgânica (ALLEONI, 2005; SPOSITO, 2008). Devido a isso, a maioria dos metais apresentaram correlação significativa com o pH, exceto Pb e Cu. O Pb correlacionou-se com Na, Mn e silte e o Cu com Mg, Fe e Mn.

Os atributos que contribuíram pouco para a variação geral de metais na análise de correlação, foram P, K, Na, CO (carbono orgânico), CTC a pH 7,0 e silte.

Os teores de carbono apresentaram correlações significativas com os metais em estudos realizados por HUGEN (2011) e COSTA (2013), porém, FURLANI et al. (1977) não verificaram esta correlação. Neste caso, os baixos coeficientes de correlação sem significância que foram observados no presente estudo, podem estar relacionados aos baixos teores de CO da maioria das amostras e a pouca variação observada. A CTC não se correlacionou, provavelmente, devido a sua ligação direta com a matéria orgânica (CARVALHO et al., 2013). As influências da CTC e CO poderiam ter sido expressadas se fossem considerados os teores disponíveis destes metais. Apesar disso, optou-se por retirar fósforo, potássio, silte e sódio e manter as variáveis CTC e CO das análises multivariadas devido às suas reconhecidas contribuições na retenção de metais, como apresentado na revisão de literatura.

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

	B	Cr	Pb	Cu	Co	Zn	Ni	Ba	Fe	Mn
B	1									
Cr	0,72*	1								
Pb	0,19	0,16	1							
Cu	0,33*	0,39*	0,24	1						
Co	0,09	0,25	0,41*	0,58*	1					
Zn	0,02	0,22	0,41*	0,55*	0,75*	1				
Ni	0,28	0,56*	0,30*	0,68*	0,74*	0,75*	1			
Ba	-0,09	0,17	0,21	0,56*	0,80*	0,79*	0,80*	1		
Fe	0,95*	0,73*	0,23	0,36*	0,16	0,08	0,32*	-0,05	1	
Mn	0,03	0,23	0,31*	0,51*	0,73*	0,48*	0,47*	0,51*	0,33	1
pH	0,30*	0,37*	0,15	0,24	0,43*	0,36*	0,39*	0,44*	0,33*	0,33*
P	-0,15	-0,11	-0,03	0,07	0,17	0,28	0,08	0,27	-0,14	0,13
K	0,02	0,05	0,11	0,18	0,11	0,23	0,11	0,17	0,02	0,08
Ca	0,16	0,28	0,15	0,22	0,45*	0,48*	0,34*	0,43*	0,18	0,41*
Mg	0,08	0,20	0,16	0,53*	0,62*	0,68*	0,60*	0,77*	0,13	0,40*
Al	0,51*	0,39*	0,04	0,07	-0,12	-0,01	0,32*	-0,13	-0,24	-0,3
Na	-0,13	-0,11	0,32*	0,17	0,17	0,21	0,16	0,27	0,46*	-0,21
CO	0,02	0,03	0,01	-0,02	-0,10	0,02	-0,02	-0,17	-0,1	0,08
CTC¹	-0,09	-0,04	0,01	-0,07	0,01	0,16	0,04	0,02	0,02	0,06
Silte	0,26	0,18	0,48*	0,09	0,25	0,21	0,18	0,09	-0,11	0,04
Argila	0,43*	0,19	-0,08	-0,09	-0,38*	-0,45*	-0,36*	-0,52*	0,27	0,23

*valores significativos a 1% de probabilidade destacados

¹CTC a pH 7,0

3.5.4 Classificação das amostras em grupos

A partir dos teores naturais de metais, objetivou-se a obtenção de grupos de solos de modo que os valores de referência pudessem ser classificados em grupos distintos. Portanto foi realizada uma análise de agrupamento (AA), a partir das 80 observações e dos valores médios das três repetições analíticas dos teores pseudo-totais de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, obtendo-se um dendograma (Figura 5). Para a interpretação e junção dos grupos, foi adotado como ponto de corte a distância de ligação que fosse superior a 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação entre todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985), permitindo identificar dois ou três grupos.

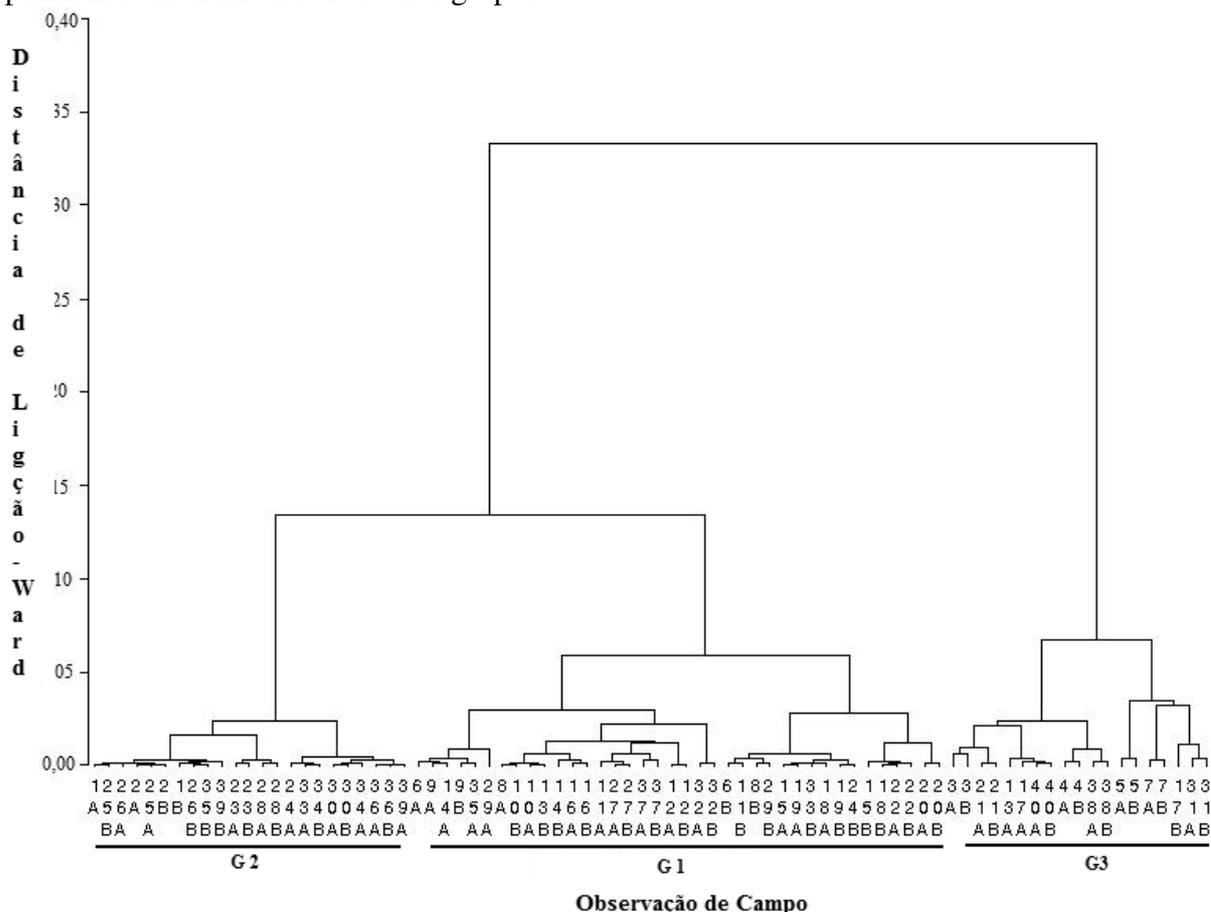


Figura 5. Dendograma formado pela Análise de Agrupamento com o método de Ward e distancia Euclidiana em função dos teores médios de três repetições analíticas de B, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Para melhor elucidar a escolha do número de grupos, utilizou-se a taxa de erro da Validação Cruzada na Análise Discriminante, realizada em separado para cada repetição analítica (tabela 7). Por meio desta taxa de erro, verifica-se que tanto a formação de dois grupos quanto de três grupos apresentou valores baixos (menor que 20%). Optou-se então por três grupos, haja vista que o maior número de grupos proporciona maior distinção da variabilidade existente nas amostras. O número de amostras que compõem os grupos são as seguintes: grupo 1 composto por 39 observações; grupo 2 por 26 observações e o grupo 3 por 15 observações, totalizando as 80 observações.

Tabela 7. Erro de classificação por validação cruzada na Análise Discriminante dos possíveis grupos, formados pela Análise de Agrupamento através do método de Ward.

	Nº grupos	Repetição 1*	Repetição 2*	Repetição 3*
Aleatório 1	2	1,8%	0,01%	8,3%
	3	6,4%	3,7%	6,7%
Aleatório 2	2	7,7%	4,8%	1,0%
	3	4,2%	7,2%	11,9%
Aleatório 3	2	6,5%	4,5%	8,0%
	3	9,1%	5,7%	11,5%

*Repetições analíticas

De acordo com MINGOTI (2005), a análise discriminante (AD) é utilizada para diferenciar grupos distintos e/ou classificar objetos. Portanto, para selecionar variáveis do solo que classifiquem os grupos formados e proporcionar melhor aferição da função discriminante, o procedimento foi realizado em duas etapas. A primeira etapa consistiu na utilização do procedimento *procstepdisc* (SAS, 2010), através de dois critérios de seleção, *backward* e *stepwise*, em três amostras de treinamento (retiradas aleatoriamente do conjunto), que resultou em oito conjuntos de variáveis (tabela 8). Verifica-se que os conjuntos de variáveis que apresentaram maior ocorrência foi Mg-Fe-Mn-CTC-CO, com 12 observações, seguido por Mg-Fe-Mn com 8 observações. A segunda etapa consistiu na verificação da estabilidade que as variáveis apresentavam, avaliada a partir do coeficiente de variação (CV%) das constantes multiplicadoras (β), pelas variáveis da função discriminante, para todos os conjuntos de variáveis obtidos na primeira etapa (tabela 9).

Observa-se na tabela 9 que apenas os modelos Mg-Fe-Mn e Mg-Fe-Mn-Argila, apresentaram β com CV% abaixo de 50% nos dois procedimentos de agrupamento (AA e RAD), porém o modelo Mg-Fe-Mn-Argila apresentou uma maior taxa de erro de classificação em relação ao modelo Mg-Fe-Mn, sendo portanto, mais apropriado a utilização do modelo Mg-Fe-Mn. A adoção da realocação das observações por análise discriminante ou a utilização de diferentes métodos de análise de agrupamento, justifica-se por permitir uma maior exploração da variabilidade existente no universo populacional, a partir do universo amostral, que foi coletado com um número limitado de observações, tornando a etapa de seleção de variáveis mais robusta e confiável.

Tabela 8. Variáveis de solo selecionadas com o procedimento *procstepdisc*, através dos critérios de seleção *backward* e *stepwise*, para o modelo discriminante em função da repetição analítica, da técnica de agrupamento e da subamostra de treinamento.

	Repetição 1	Repetição 2	Repetição 3
Backward	Agrupamento		
Aleatório 1	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn-CTC-CO-Al
Aleatório 2	Mg-Fe-Mn	Mg-Fe-Mn-CO-Silte	Mg-Fe-Mn-CTC-CO
Aleatório 3	Mg-Fe-Mn-CTC-CO-Ca	Mg-Fe-Mn-Al	Mg-Fe-Mn-CTC-CO-Al
Backward	Discriminante		
Aleatório 1	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn-CTC-CO
Aleatório 2	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn-Silte-CO-Argila	Mg-Fe-Mn
Aleatório 3	Mg-Fe-Mn-Ca	Mg-Fe-Mn-Argila	Mg-Fe-Mn
Stepwise	Agrupamento		
Aleatório 1	Mg-Fe-Mn-Argila	Mg-Fe-Mn	Mg-Fe-Mn-CTC-CO-Al
Aleatório 2	Mg-Fe-Mn	Mg-Fe-Mn-CO-Silte	Mg-Fe-Mn-CTC-CO
Aleatório 3	Mg-Fe-Mn-Ca	Mg-Fe-Mn-Al	Mg-Fe-Mn-Al
Stepwise	Discriminante		
Aleatório 1	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn-CTC-CO
Aleatório 2	Mg-Fe-Mn-CTC-CO	Mg-Fe-Mn	Mg-Fe-Mn
Aleatório 3	Mg-Fe-Mn-Ca	Mg-Fe-Mn-Argila	Mg-Fe-Mn

*CTC = capacidade de troca catiônica a pH 7 e CO = carbono orgânico

Tabela 9. Características dos modelos discriminantes com variáveis de solo para as subamostras de treinamento.

Modelo	Critério	n*	Coeficiente de Variação (%)							Taxa de Erro
			β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	Geral
Mg-Fe-Mn	AA ¹	6	16	42	18	24	-	-	-	25%
	RAD ²	2	14	36	19	31	-	-	-	24%
Mg-Fe-Mn-CTC-CO	AA ¹	4	17	44	19	36	26	8	-	24%
	RAD ²	8	12	6	17	31	18	128	-	23%
Mg-Fe-Mn-CTC-CO-Al	AA ¹	3	17	22	16	50	25	118	198	23%
	RAD ²	0	11	59	16	40	17	2	36	24%
Mg-Fe-Mn-Al	AA ¹	3	19	45	16	27	116	-	-	26%
	RAD ²	0	14	37	18	29	70	-	-	25%
Mg-Fe-Mn-Ca	AA ¹	1	16	36	16	19	58	-	-	26%
	RAD ²	2	14	34	17	32	47	-	-	25%
Mg-Fe-Mn-Argila	AA ¹	0	16	30	29	21	17	-	-	27%
	RAD ²	2	20	43	37	33	21	-	-	27%
Mg-Fe-Mn-CO-Silte	AA ¹	2	18	326	24	39	36	116	-	25%
	RAD ²	0	14	353	21	48	31	69	-	23%
Mg-Fe-Mn-CO-Silte-Argila	AA ¹	0	17	45	43	24	44	76	13	26%
	RAD ²	1	18	57	43	36	57	49	17	24%
Mg-Fe-Mn-CTC-CO-Ca	AA ¹	1	17	68	17	23	59	15	25	23%
	RAD ²	0	12	42	14	29	30	12	25	24%

* Numero de ocorrência na seleção de variáveis pelo procedimento STEPDISC.

¹ grupos formados pela Análise de Agrupamento,

² grupos formados por Realocação com Análise Discriminante.

Diante da seleção das variáveis do solo Mg, Fe e Mn, a análise discriminante permitiu a elaboração de uma função para cada grupo, gerando um modelo de classificação (tabela 10). Os coeficientes multiplicadores das variáveis foram estabelecidos pela média dos coeficientes

gerados em 18 sub-modelos (3 repetições analíticas, 3 sub-amostras aleatórias e 2 critérios de agrupamento: AA e RAD). Além de possibilitar a avaliação do grau de acerto na distribuição das amostras entre os grupos formados, as funções discriminantes também permitem a classificação de novas amostras dentro destes grupos estabelecidos e assim, pode ser obtido o VRQ no solo, para cada elemento (FADIGAS et al., 2006). O enquadramento no grupo ao qual a observação pertencerá é definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes (SAS, 2010).

Tabela 10. Funções discriminantes de classificação com as variáveis Mg, Fe e Mn para a formação de três grupos de observações.

Grupo	Função Discriminante
1	$-6.6688028+1.6765472*\text{Mg}+0.0005336*\text{Fe}+0.0037539*\text{Mn}$
2	$-15.9871706+3.7745883*\text{Mg}+0.0007932*\text{Fe}+0.0090506*\text{Mn}$
3	$-20.7115228+9.0556961*\text{Mg}+0.0006968*\text{Fe}+0.0163894*\text{Mn}$

A adequação de novas amostras nos grupos pode ser de grande utilidade na avaliação de áreas suspeitas de estarem poluídas e para o monitoramento de áreas onde se desenvolvem atividades agrícolas ou industriais, verificando se a área contém teores de metais além do que normalmente teria (FADIGAS, et al., 2006).

Visto que o agrupamento foi realizado com base nos teores de metais e a função discriminante obtida pelos atributos químicos do solo mais correlacionados, ressalta-se que a alocação de amostras nos grupos deve levar em consideração ainda, outros fatores ambientais, como aspectos geoclimáticos e geomorfológicos, como sugerido por PAYE (2008).

3.5.5 Proposição de valores de referência de qualidade

Os teores naturais de substâncias químicas têm sido propostos para a obtenção de dados de referência pelos órgãos de fiscalização ambiental, com o objetivo de serem utilizados na comparação de dados de áreas onde se deseja avaliar a qualidade do solo perante essas substâncias. Isto se torna mais adequado e preciso, quando são utilizados valores de referência da própria localidade (município, Estado ou região), cujas características pedogeológicas sejam as mais semelhantes possíveis da área em estudo.

Na figura 6 verifica-se os teores dos metais B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Zn e Pb e dos atributos do solo para cada grupo pelas distâncias dos valores em relação à média (dados padronizados para média total igual a zero e variância 1), em que o grupo 3 (G3) apresenta os maiores valores para a maioria dos metais, o grupo 2 (G2) apresenta valores intermediários e maiores valores de B e Cr e o grupo 1 (G1) os menores teores pseudo-totais. Na tabela 11, estão apresentados os valores absolutos das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos dos solos em cada grupo.

Os maiores teores naturais de Ba, Co, Cu, Ni, Pb e Zn estão representados pelo grupo 3 (G3) que também apresenta os maiores teores de Mn, Mg, Ca e pH, cujas médias são $601,2 \text{ mg kg}^{-1}$; $1,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$; $2,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $5,8$, evidenciando a correlação existente, como observado na correlação de Pearson (tabela 6), em que o Mg e o Mn apresentaram correlação significativa com estes seis metais, exceto o Pb que não teve correlação significativa com o Mg. A argila apresentou correlação negativa com os metais do G3, explicando seus baixos valores neste grupo (média de $278,2$ e mínimo de 36 g kg^{-1}). Os teores mais elevados de B e Cr foram obtidos no grupo 2 (G2), onde também são observados os maiores valores de Fe, Al e argila, com médias $36.385,1 \text{ mg kg}^{-1}$; $36.380,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e

372,5 g kg⁻¹, respectivamente. A análise de correlação de Pearson se mostrou altíssima entre B e Fe, como é verificado no gráfico o mesmo comportamento. Em contrapartida, os menores valores de Fe, Mn, Mg, Ca e pH, são observados no grupo 1, com médias de 23.331,1 mg kg⁻¹; 97,0 mg kg⁻¹; 0,2 cmol_c dm⁻³; 0,7 cmol_c dm⁻³ e 5,1, que relaciona-se aos menores teores de metais deste grupo.

Dessa forma, podem-se comprovar as relações existentes entre os atributos do solo e os metais, cujos resultados corroboram com os observados pela análise de correlação de Pearson (tabela 6), discutido anteriormente, e ratifica que a seleção das variáveis Mn, Fe e Mg para compor a função discriminante de classificação são adequadas.

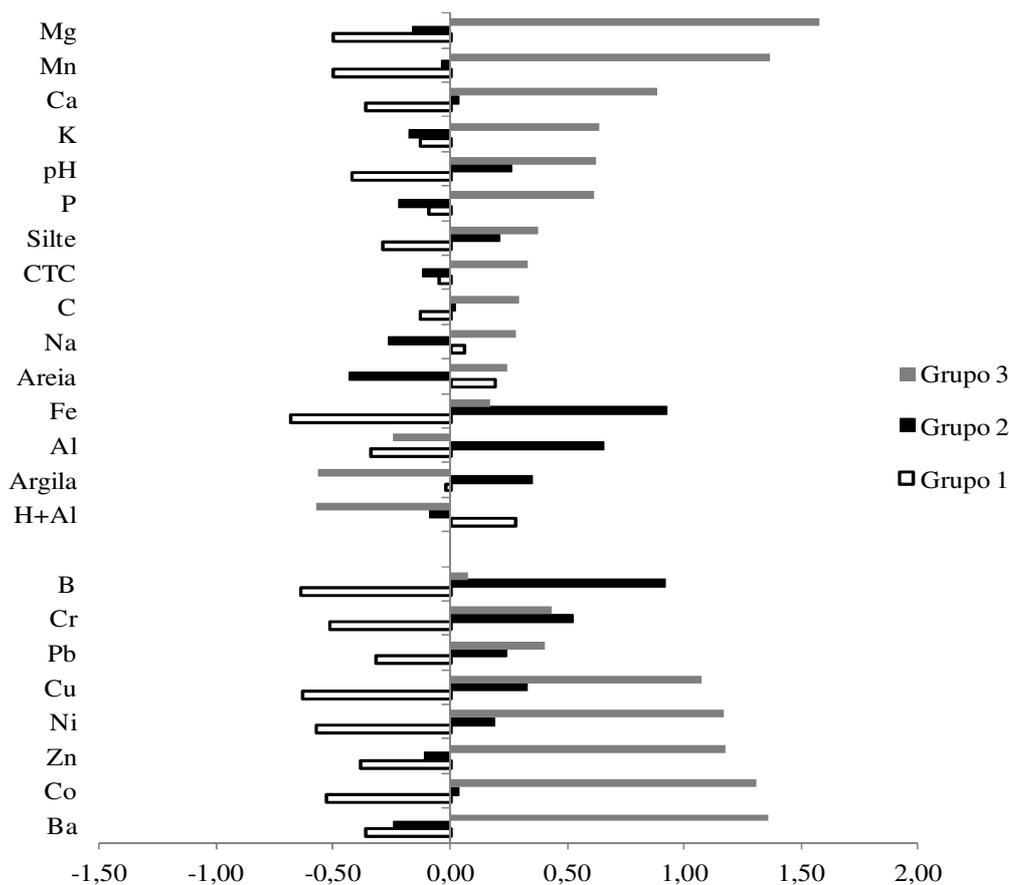


Figura 6. Média dos grupos padronizada para média total igual a zero e variância 1 após classificação com o modelo discriminante Mg –Fe –Mn.

Tabela 11. Teores médios, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos do solo em cada grupo de amostras de solos da Região do Médio Paraíba-RJ.

	Fe	Mn	Mg	Al	Ca	CTC	pH	CO	Argila
	mg kg ⁻¹			cmol _c dm ⁻³				%	g kg ⁻¹
G1									
Média	23.331,1	97,0	0,2	19.948,8	0,7	6,4	5,1	1,3	334,3
Mediana	23.775,7	64,0	0,1	18.177,8	0,3	5,8	5,0	1,2	349,0
Desvio Padrão	5.630,9	87,9	0,2	8.763,8	1,1	2,6	0,7	0,5	89,9
Mínimo	12.109,0	18,2	0,1	6.895,7	0,1	1,5	4,2	0,6	110,0
Máximo	33.304,9	341,4	0,9	49.627,2	5,5	17,1	7,4	3,3	512,0
G2									
Média	36.385,1	223,5	0,4	36.380,0	1,3	6,2	5,6	1,4	372,5
Mediana	36.126,8	141,1	0,4	28.527,6	0,7	5,9	5,4	1,3	377,0
Desvio Padrão	5.466,8	230,0	0,3	22.553,7	1,6	1,9	0,7	0,5	104,8
Mínimo	26.292,3	35,6	0,1	9.212,3	0,1	3,5	4,9	0,5	169,0
Máximo	45.578,2	960,0	1,0	78.172,1	6,5	10,1	7,6	2,4	554,0
G3									
Média	30.288,3	601,2	1,3	21.509,5	2,5	7,2	5,8	1,5	278,2
Mediana	28.092,3	526,7	1,3	18.738,8	2,2	7,2	5,8	1,7	288,0
Desvio Padrão	6.174,2	312,2	0,5	10.159,9	1,2	1,7	0,5	0,5	110,9
Mínimo	23.475,7	163,2	0,2	9.645,7	0,7	4,5	5,0	0,4	36,0
Máximo	43.938,9	1.106,7	2,3	39.522,1	5,6	10,3	7,0	2,8	467,0

Na tabela 12 estão apresentados os teores naturais dos elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ, representado pelas médias gerais e pelos percentis 75 e 90 para o conjunto total de amostras e para os três grupos de classificação.

Conforme preconiza a resolução do CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009), os VRQs podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou 90 do universo amostral, desde que sejam retiradas previamente as anomalias. A discussão da adoção do percentil mais adequado é controversa. BIONDI (2010) e COSTA (2013) utilizaram o percentil 75, devido às determinações dos teores naturais terem sido realizadas a partir de uma amostragem aleatória através de levantamento exploratório, onde as amostras de solo foram coletadas numa grande extensão territorial. O percentil 75 é defendido pelos ambientalistas por ser mais restritivo diante do apelo conservacionista. SANTOS (2011) e PAYE (2008) utilizaram o percentil 90 pela justificativa de que os valores mais elevados podem representar as anomalias naturais que eventualmente são encontradas. Se fosse adotado o percentil 75 o número de áreas suspeitas aumentaria, trazendo certa desvantagem ao gerenciamento de áreas contaminadas por parte dos órgãos ambientais, pois a adoção do percentil 75 nem sempre pode significar maior segurança do ponto de vista ambiental, visto que os estudos de determinação de teores naturais são baseados em digestões totais ou pseudo-totais dos solos, o que não expressa a quantidade de metal que de fato está disponível.

Foi observado que a adoção de grupos contempla melhor a variabilidade existente nas amostras, e apresenta maior homogeneidade dentro dos grupos. Isto foi verificado também pelo coeficiente de variação e desvio padrão, que são menores nos grupos do que no total das amostras (tabela 12). Dessa forma, torna-se mais adequado utilizar a média de grupos do que a média geral, visto que tanto situações mais restritivas e situações mais permissivas estão representadas nos grupos e, com os grupos pode-se obter uma faixa de variação para os teores de metais nos solos da Região.

Verifica-se que os teores de B encontrados nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ, tanto no percentil 75, quanto no 90, são muito superiores aos teores de referência estabelecidos pelo COPAM (2011) para os solos de Minas Gerais, que é de $11,5 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que o menor valor obtido de B foi na média do G1, de 74 mg kg^{-1} . Devido à alta correlação observada do B com o Fe (95%), os maiores teores de B estão presentes nos solos do G2 que apresentaram os maiores teores de Fe, seguidos pelo G3 e G1 com os menores teores de B e Fe. Poucos estudos de teores naturais de B foram realizados, dessa forma, não foi possível comparar com outras localidades.

O Ba, apresentou grande variação nos teores gerais, de acordo com o coeficiente de variação, como discutido na análise descritiva, isto também é observado entre os grupos. O P75 variou de 28 a 135 mg kg^{-1} nos grupos. Entretanto, o G1 e G2 apresentou teores abaixo do valor determinado pelo COPAM (2011) que é de 93 mg kg^{-1} . O valor do P90 no G2 (82 mg kg^{-1}) e todos os valores de Ba obtido no G3, estão acima do estabelecido pela CETESB (2005) que é de 75 mg kg^{-1} . O percentil 90 do G3 apresentou valor de Ba de 198 mg kg^{-1} , superior ao valor de prevenção (150 mg kg^{-1}) adotado pelo CONAMA (2009) e superior ao encontrado por BIONDI (2010) e COSTA (2013). Porém os valores de Ba foram inferiores ao estabelecido para os solos da Espanha (1.762 mg kg^{-1}), China (469 mg kg^{-1}) e Inglaterra (492 mg kg^{-1}) (CAIRES. 2009).

Os teores de Co, de maneira geral, estão próximos aos encontrados em outros Estados brasileiros, variando no P75 dos grupos de 3 a 15 mg kg^{-1} , dentro da faixa estabelecida por FADIGAS (2002) ($2 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$). No G3 os valores encontrados foram 15 mg kg^{-1} no P75 e 16 mg kg^{-1} no P90, superiores porém muito próximos ao valor da CETESB (2005) de 13 mg kg^{-1} e também próximos ao valor de referência para Co de 11 mg kg^{-1} , encontrado nos solos da Europa Mediterrânea (MICÓ et al., 2007).

Em geral o elemento Cr, assim como o B, variou pouco entre os grupos (40 a 58 mg kg^{-1} no P75), haja vista que apresentaram baixos coeficientes de variação. Além disso, em todo este estudo, foi observado que o B e Cr apresentam dinâmicas semelhantes, comprovando a alta correlação verificada entre eles. Os teores de Cr em todas as situações apresentadas (média geral, média dos grupos, P75 e P90 para o total amostras e para os grupos) estão abaixo do valor determinado pelo COPAM que é de 75 mg kg^{-1} . Exceto no P90 do grupo 2, em que o Cr apresentou teor de 77 mg kg^{-1} , estando dentro do valor de prevenção (75 mg kg^{-1}) (CONAMA, 2009). No P75, os teores de Cr foram superiores ao valor encontrado em solos da Europa Mediterrânea que foi de 36 mg kg^{-1} (MICÓ et al., 2007).

Os teores de Cu da Região do Médio Paraíba-RJ, em geral foram baixos, sendo inferiores aos valores determinados pela CETESB (2005) (35 mg kg^{-1}) e pelo COPAM (49 mg kg^{-1}). O maior valor de Cu foi obtido no P90 do G3 (18 mg kg^{-1}). No P75 dos grupos os teores de Cu variaram de 4 mg kg^{-1} (G1) a 16 mg kg^{-1} (G3), abaixo da faixa estabelecida por FADIGAS (2002) que foi de $19 - 65 \text{ mg kg}^{-1}$, porém acima do teor obtido em solos superficiais da Flórida ($2,5 \text{ mg kg}^{-1}$) (CHEN et al., 1999).

Os teores de Ni, em geral estão próximos aos encontrados em solos de outros estados brasileiros. No P75 dos três grupos foram de 5, 9 e 14 mg kg^{-1} , respectivamente, próximo ao valor de referência de 13 mg kg^{-1} , estabelecido pela CETESB (2005) para o Estado de São Paulo e abaixo do valor referência de $21,5 \text{ mg kg}^{-1}$, estabelecido pelo COPAM (2011) para o Estado de Minas Gerais. Os valores de Ni encontrados na Região foram baixos quando considerado as condições máximas obtidas por FADIGAS (2002) de 35 mg kg^{-1} em solos brasileiros e a condição máxima de 45 mg kg^{-1} , obtida por CAMPOS et al. (2003) num conjunto de 19 latossolos brasileiros.

Os teores de Pb apresentaram pouca variação nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ, provavelmente devido à 71% da geologia das amostras ser gnaiss, visto que há relação do Pb com o gnaiss, como foi observado por BIONDI (2010) devido a presença de

Pb na composição de feldspatos, constituintes do gnaíse. E no estudo realizado por OLIVEIRA & COSTA (2004) em solos do Triângulo Mineiro, em que os solos que apresentavam o gnaíse como material de origem tiveram teores um pouco mais elevados de Pb quando comparados à solos originados de rochas máficas. Os teores de Pb, assim como Co e Ni, foram semelhantes aos valores obtidos por outros estado brasileiros. O maior teor de Pb obtido neste estudo foi de 22 mg kg^{-1} no P90 do G2, sendo que no P75 dos grupos, os valores obtidos foram 14, 15 e 18 mg kg^{-1} no G1, G2 e G3, respectivamente, valores abaixo de $19,5 \text{ mg kg}^{-1}$ estabelecido pelo COPAM (2011), sendo a condição máxima estando apenas uma unidade acima do valor de referência da CETESB (2005) (17 mg kg^{-1}). Os valores de Pb estão próximos ao valor obtido no P75 dos solos do Rio Grande do Norte, que foi de $16,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (COSTA, 2013) e do valor de referência de 15 mg kg^{-1} estabelecido em solos agrícolas dos Estados Unidos (HOMGREN et al., 1993), porém abaixo de 28 mg kg^{-1} , obtido nos solos da Europa Mediterrânea (MICÓ et al., 2007).

Os teores de Zn estabelecidos no P75 para os grupos G1, G2 e G3 foram 24, 28 e 48 mg kg^{-1} , abaixo do valor de referência estabelecido pela CETESB (2005) de 60 mg kg^{-1} e a condição superior apresentou-se um pouco acima do COPAM (2011) ($46,5 \text{ mg kg}^{-1}$). O maior valor de Zn foi de 65 mg kg^{-1} , encontrado no P90 do G3. De maneira geral os valores encontram-se dentro da faixa proposta por FADIGAS (2002) para este elemento ($6 - 79 \text{ mg kg}^{-1}$) e abaixo dos valores da Europa Mediterrânea (83 mg kg^{-1}) (MICÓ et al., 2007) e dos Estados Unidos ($75,8 \text{ mg kg}^{-1}$) (HOMGREN et al., 1993).

Optou-se propor os VRQs para o percentil 75 dos grupos, pois apresenta uma condição intermediária entre os teores médios e o percentil 90, não sendo muito permissivo nem restritivo, além disso, esse percentil foi adotado pela CETESB (2005) e COPAM (2011). Outra justificativa é que as áreas sem interferência antrópica na Região do Médio Paraíba é muito limitada, isto faz com que as unidades litológicas não sejam todas representadas pelos pontos amostrados, desta forma a adoção do percentil 75 torna-se mais adequado.

Tabela 12. Teores naturais dos elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ. Médias gerais, desvio padrão, coeficiente de variação, percentis 75 e 90 do universo amostral no conjunto total de amostras e na separação em três grupos.

		Total amostral			G1			G2			G3			STD				CV (%)			
		média	P75	P90	média	P75	P90	média	P75	P90	média	P75	P90	Total	G1	G2	G3	Total	G1	G2	G3
B	mg kg ⁻¹	94	117	140	74	88	102	123	139	148	97	103	133	32	21	24	26	34	28	19	27
Ba	mg kg ⁻¹	41	40	112	23	28	46	28	32	82	108	135	198	50	20	31	71	123	90	109	66
Co	mg kg ⁻¹	5	6	13	2	3	4	5	6	11	11	15	16	5	2	4	5	101	86	86	48
Cr	mg kg ⁻¹	41	52	64	32	40	51	50	58	77	49	53	65	18	13	18	17	43	42	35	35
Cu	mg kg ⁻¹	7	10	16	3	4	8	9	12	16	13	16	18	6	3	6	4	83	80	69	32
Ni	mg kg ⁻¹	6	7	12	4	5	6	7	9	13	11	14	18	4	2	4	4	70	57	56	39
Pb	mg kg ⁻¹	12	15	19	10	14	16	14	15	22	15	18	20	6	5	7	5	48	48	50	33
Zn	mg kg ⁻¹	25	31	39	20	24	31	24	28	33	41	48	65	14	8	11	17	53	40	45	42

3.6 CONCLUSÕES

- A separação das amostras em três grupos, neste estudo, expressa melhor a variabilidade existente no conjunto amostral;
- As variáveis do solo Mn, Fe e Mg são as que mais influenciam nos teores de elementos B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb e Cr nos solos da Região do Médio Paraíba-RJ, sendo utilizadas na função de classificação dos grupos.
- As amostras do grupo 3 apresentam os teores mais altos de Ba, Co, Cu, Ni, Zn, Pb, e estão relacionados, principalmente, com as concentrações mais elevadas de Mn e Mg;
- As amostras do grupo 2 apresentam os teores mais elevados Cr e B, e estão relacionados, principalmente, com as concentrações mais elevadas de Fe;
- As amostras do grupo 1 apresentam os menores teores de B, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb e Cr e encontram-se relacionados, principalmente, com as baixas concentrações de Mn, Fe e Mg;
- A adoção do percentil 75 é mais adequada para a área de estudo devido à carência de áreas livres da interferência antrópica.

4. CAPÍTULO II

ADSORÇÃO DE Cd e Pb NOS SOLOS DA REGIÃO DO MÉDIO PARAÍBA – RJ

4.1 RESUMO

A dinâmica dos metais pesados no solo é governada por diversas reações químicas. O processo de adsorção é um importante fenômeno que regula as concentrações de metais na solução do solo, tendo grande contribuição dos atributos do solo. Quando há mobilidade dos metais, estes podem tornar-se disponíveis representando risco de contaminação ambiental. Portanto, os estudos de adsorção permitem uma melhor compreensão da dinâmica de adsorção de íons no solo que poderão auxiliar na avaliação da qualidade ambiental. Neste estudo, através da análise de agrupamento, 19 amostras de solo da Região do Médio Paraíba, Estado do Rio de Janeiro, foram selecionadas para a avaliação da adsorção de Cd e Pb através da obtenção de isotermas de adsorção pelo método da batelada. Os parâmetros das isotermas foram obtidos através do uso do software ISOFIT. As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever quantitativamente a adsorção, porém, considerando que os metais apresentam dinâmica diferenciada, a escolha de um modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de cada metal é necessária. Para isso, foram utilizados o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), fornecido pelo ISOFIT e calculados a diferença de Akaike (ΔAIC) e o peso de evidência ou peso de Akaike (AICw), para comparação de seis modelos de isotermas. O modelo Linear foi o mais adequado para representar a adsorção de Cd, assim como o modelo de Freundlich foi o mais apropriado para a adsorção de Pb. Visto que os atributos podem exercer uma ação combinada, realizou-se análise de Componentes Principais para verificar quais atributos do solo que influenciam os parâmetros da adsorção (K_d , K_d e $1/n$). Para verificar a contribuição individual destes atributos, foi realizada a análise de correlação de Pearson. Os resultados mostraram que a adsorção de Cd é fortemente influenciada pelo pH e pelas concentrações de Fe e Ca, com menor contribuição das concentrações de Mg e Mn, enquanto a adsorção de Pb é mais influenciada pelo pH, e pelas concentrações de Mn e Ca e ainda, pelas concentrações de Mg, P e K.

Palavras chave: ISOFIT. Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc). Seleção de modelos.

4.2 ABSTRACT

The dynamic of heavy metals in the soil is driven by different chemical reactions. The adsorption process is an important phenomenon that regulates the concentrations of metals in the soil solution, with great contribution of the soil attributes. When there is mobility of metals, these may become available representing risk of environmental contamination. Therefore, studies of the adsorption process allow better understanding of the dynamics of the ions adsorption in the soil which may support the evaluation of environmental quality. In this study, by use of cluster analysis, 19 soil samples from the Region of Médio Paraíba, in Rio de Janeiro State, were selected for evaluation of Cd and Pb adsorptions through evaluation of adsorption isotherms using the batch method. The isotherms parameters were obtained by use of the software ISOFIT. The adsorption isotherms are used to describe the adsorption process in quantitative terms, however, considering that the metals have different dynamics, choose the model with the best fit for the experimental data for each element is required. For this, the Akaike Information Criterion corrected (AICc), the difference of Akaike (ΔAIC) and the weight of evidence or the Akaike weight (AICw), all provided by ISOFIT, were used to compare the six models. The linear model was the most appropriate to represent the adsorption of Cd, as well as the Freundlich model was the most appropriate to represent the adsorption of Pb. Since the attributes may have combined action, the analysis of Principal Components was performed to investigate which soil attributes can influence the parameters of adsorption (K_d , K_d and $1/n$). To verify the individual contribution of these attributes the Pearson correlation analysis was performed. The results showed that the adsorption of Cd was strongly influenced by pH and Fe and Ca concentrations, with smaller contribution of Mg and Mn concentrations, while the adsorption of Pb was more influenced by pH and Ca and Mn concentrations, with smaller contribution of Mg, P, and K concentrations.

Keywords: ISOFIT. Akaike Information Criterion corrected (AICc). Model selection.

4.3 INTRODUÇÃO

As principais preocupações quando detectada a presença de metais pesados no solo, seja ela natural ou antropogênica, são: entrada na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação dos recursos hídricos (PIRES et al., 2007).

A dinâmica dos metais pesados no solo é governada por uma série de reações químicas. Os impactos provocados pela presença destes elementos estão associados, principalmente, a sua biodisponibilidade e mobilidade, ou seja, quando se encontram retidos com baixa energia de ligação ao solo e/ou colóides ou livres na solução. Desta forma, o processo de sorção é considerado o mais importante fenômeno que regula as concentrações de metais na solução do solo (CAMARGO et al., 2001; SOARES, 2004).

Os estudos de adsorção possibilitam maior conhecimento a respeito da natureza dos processos que envolvem a sorção de íons no solo (CAMARGO et al., 2001). Portanto, o entendimento dos mecanismos que dominam a retenção de metais e a identificação dos fatores que alteram sua mobilidade é importante no sentido de servirem para prever a contaminação dos solos e águas subterrâneas, assim como a fitotoxicidade (ARAUJO & AMARAL SOBRINHO, 2000). Mudanças nas condições do solo, como por exemplo, alterações do pH, podem causar a mobilização dos metais pesados da fase sólida para a fase líquida (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Na revisão apresentada por MATOS (1995), dentre os atributos do solo, os que mais interferem na sorção desses elementos, estão: o pH, CTC, teor de matéria orgânica, teor e tipo de argila (argilas silicatas e óxidos de Fe e Mn), e competição iônica.

Na avaliação da adsorção, os resultados experimentais são descritos quantitativamente pelas isotermas de adsorção, que demonstram as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final. Além disso, alguns modelos de isotermas permitem determinar a capacidade máxima de adsorção do solo (ALLEONI, 1996; SPOSITO, 2008).

Com a utilização do software “ISOFIT”, é possível determinar os parâmetros de ajuste das expressões isotérmicas, sendo que este programa também permite o cálculo de vários modelos (MATTOT, 2007). O ISOFIT fornece ainda várias medidas de avaliação da qualidade dos ajustes dos cálculos, como o Critério de Informação Akaike (AIC) e Critério de Informação de Akaike Corrigido (AICc) (MATTOT & RABIDEAU, 2008) que são utilizados para a escolha de modelos que melhor se ajustam aos dados. De acordo com HINZ (2001), a seleção do modelo mais adequado é fundamental para que os dados de adsorção sejam descritos com maior precisão.

Portanto, o objetivo deste capítulo foi selecionar o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados de adsorção de Cd e Pb e identificar os fatores que mais influenciam na adsorção destes elementos em solos representativos da região do Médio Paraíba-RJ.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Seleção dos solos

Foram utilizadas as 98 amostras de solo coletadas em áreas de baixa interferência antrópica da Região do Médio Paraíba – RJ (49 pontos de coleta nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm), para o estudo dos teores naturais de metais pesados do Capítulo I. O preparo do solo e demais informações das amostras, estão descritos no Capítulo I (Tabela 1).

Estas amostras foram submetidas à Análise de Agrupamento, visando uma separação em grupos que contenham amostras de características semelhantes. As amostras foram separadas pelas suas características físicas, químicas e físico-químicas e não pelas classes de solo, visto que 83,7% das amostras são compostas pelas ordens de Latossolos e Argissolos.

Para as análises, foi utilizado um conjunto de amostra de solo constituído por uma amostra de cada grupo formado (aquela que melhor representa as variabilidades de cada grupo) e amostras de grupos isolados, ou seja, grupos que tiveram apenas um membro. Obteve-se, portanto, 19 amostras para o estudo de adsorção.

4.4.2 Obtenção das isotermas de adsorção

A avaliação da adsorção de Cd e Pb foi realizada no Laboratório de Química e Poluição do Solo, do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Para os ensaios de adsorção foi utilizado o método “batch” ou método da batelada, um procedimento experimental bem aceito e amplamente utilizado pela literatura, cujo método empregado é o modificado por HARTCHER & NAIDU (2001).

O procedimento da batelada consistiu em pesar 1,0g de TFSA passada em peneira de 0,150 mm, onde foram adicionados 20 ml de solução contendo diferentes concentrações de cada elemento. As concentrações crescentes de Cd e Pb foram estabelecidas a partir de ensaio preliminar. Visando manter a mesma força iônica em todas as soluções, estas foram preparadas em solução de KCl 0,02 mol L⁻¹ em água ultra pura coletada de sistema Milli-Q. Para o preparo da solução de Cd, foi utilizado CdCl₂ nas concentrações crescentes de 0; 1; 2; 3; 4 e 5 mg L⁻¹. Para Pb, utilizou-se Pb(NO₃)₂ nas concentrações de 0; 20; 50; 80; 100 e 130 mg L⁻¹. Todas as concentrações foram realizadas em triplicata para cada amostra e cada concentração. De acordo com BOCKTING et al. (1992), para obter-se uma isoterma representativa, 4 a 5 concentrações de metal já são suficientes. Todo este procedimento foi mantido em temperatura ambiente, em torno de 25°C.

Em seguida, as amostras de solo contendo as soluções foram acondicionadas em tubos de polietileno (tipo *Falcon*) e colocadas para agitar por 24h em agitador horizontal a 120 rpm. Após agitação, foram realizadas as leituras do pH e colocadas para centrifugar a 3000 rpm por 15 min e, posteriormente, filtradas em papel de filtro quantitativo (Whatman 42) e armazenadas em frascos de polietileno.

As determinações das concentrações dos elementos nos extratos foram realizadas em aparelho de espectrofotômetro de absorção atômica Varian EspectrAA 55B.

De posse dos resultados dos extratos, a quantidade adsorvida foi calculada para cada amostra e concentração através da(Eq. 13):

$$q_e = (V/M).(C_o - C_e) \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg kg⁻¹)

V = volume adicionado ao frasco contendo a concentração de metal (ml)

M = massa de solo (g)

Co = concentração de metal inicialmente colocada em contato com o solo (mg L^{-1})

Ce = concentração de equilíbrio da solução (mg L^{-1})

Os dados da concentração de equilíbrio da fase líquida (Ce) e a quantidade adsorvida de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (qe) foram os dados de entrada no software ISOFIT, que ajusta os modelos aos dados experimentais (MATTOT & RABIDEAU, 2008), para a obtenção dos parâmetros e critérios de seleção de seis modelos de isotermas: BET, Langmuir, Freundlich, Freundlich-Langmuir, Linear e Toth.

4.4.3 Análises estatísticas

A Análise de Agrupamento (AA) das 98 amostras de solo foi realizada através da distância euclidiana com os métodos de Ligação Simples, Ligação Completa, Ligação Média, BetaFlexível-0.25, McQuitty e Ward (SAS, 2010). Utilizaram-se como variáveis de agrupamento (dados padronizados para média 0 e variância 1) as propriedades do solo mais comumente associadas com a capacidade de adsorção dos metais pesados, como: argila, silte, carbono orgânico, pH, CTC a pH7 e teor de fósforo determinados pela metodologia proposta pela EMBRAPA (1997) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001), e ainda os teores pseudo-totais de ferro obtidos pela metodologia 3051A (USEPA, 1998).

O grau de multicolinearidade entre as variáveis foi obtido pelo número de condição (NC) da matriz de correlação. Portanto a razão entre o autovalor máximo e mínimo, dado pelo número de condição ($\text{NC} = \lambda_{\text{max}} / \lambda_{\text{min}}$), foi igual a 13 indicando uma multicolinearidade fraca, desejável na Análise de Agrupamento por reduzir os efeitos de ponderação entre variáveis (MONTGOMERY & PECK, 1981). Posteriormente, foi realizada Análise Discriminante (AD) para a validação dos grupos formados. Desta forma, foram selecionados 19 amostras de solos da Região do Médio Paraíba-RJ para o estudo de adsorção de Cd e Pb.

Para verificar a interação entre as variáveis e suas influências nos parâmetros das isotermas de adsorção, foi realizada Análise de Componentes Principais (ACP) e correlação de Pearson a 5% de probabilidade. Para estes cálculos utilizou-se o Programa R (R DEVELOPEMENT CORE TEAM, 2013).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Seleção dos solos

Para a seleção das amostras representativas dos diferentes grupos a serem formados a partir das 98 amostras de solo, foi realizada uma Análise de Agrupamento, onde foi adotado um ponto de corte no dendograma em que o primeiro valor de incremento na distância de ligação, para a junção dos grupos, correspondesse a no mínimo, 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação entre todas as observações (MILLIGAN & COOPER, 1985). Após esta primeira análise, separou-se 13 amostras que formavam grupos isolados. Dessas 13 amostras, os valores discrepantes acima de 95% de probabilidade bivariada, foram retirados restando 6 amostras que foram utilizadas nas análises.

As 85 amostras remanescentes foram então resubmetidas a uma nova Análise de Agrupamento com o método de Ward, o qual tem como característica marcante a melhor distribuição do número de indivíduos entre os grupos (HAIR et al., 2005), obtendo-se o dendograma apresentado na Figura 7.

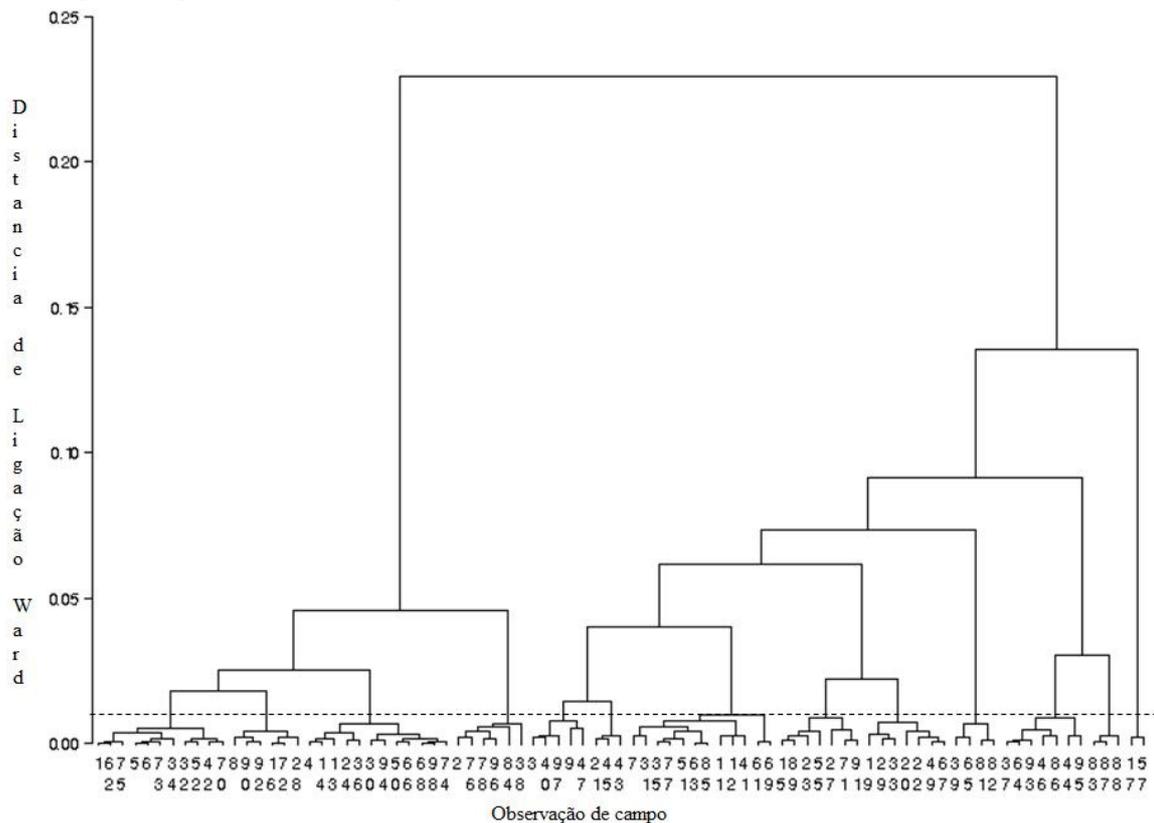


Figura 7. Dendograma da Análise de Agrupamento pelo método de Ward após a remoção das observações discrepantes.

A formação adequada de grupos com indivíduos similares dentro do grupo e dissimilares entre os grupos foi testada pela Análise Discriminante (SAS, 2010), assumindo igualdade da matriz de covariância, sendo a taxa de erro de classificação avaliada pelo método de ressubstituição (tabela 13).

A seleção de 13 grupos possibilitou a manutenção de 80% da variância total das 85 observações amostrais, apresentando uma baixa taxa de erro e contendo apenas uma amostra mal classificada. Em cada um dos 13 grupos, foi selecionada uma observação amostral com a

maior probabilidade de classificação dentro do grupo pelo método de ressubstituição na Análise Discriminante. Assim, 19 amostras foram selecionadas para representar a variabilidade existente no grupo amostral, sendo 13 observações representativas dos grupos formados e 6 observações discrepantes (grupos isolados).

Tabela 13. Erro de classificação por ressubstituição na Análise Discriminante de distintos números de grupos formados pelo método de Ward após remoção das observações discrepante.

Nº grupos	Taxa de Erro	Erro total	R ² *
2	8,4%	8	23%
3	5,1%	7	37%
4	5,3%	8	46%
5	3,5%	6	53%
6	4,6%	6	59%
7	4,8%	6	64%
8	2,2%	3	68%
9	2,4%	4	71%
10	3,6%	5	73%
11	2,6%	3	76%
12	1,2%	1	77%
13	1,1%	1	80%
14	1,0%	1	80%
15	1,0%	1	81%
16	0,9%	1	82%
17	1,3%	2	82%
18	1,3%	2	83%
19	0,4%	1	84%
20	0,4%	1	85%

*R²: Percentual da variância total, mantida com a seleção dos diferentes números de grupos.

Na tabela 14 são apresentados atributos das 19 amostras de solos selecionados. Os valores de pH indicam que a maioria das amostras, cerca de 84%, tem classe de fortemente ácidas (pH 4,4 a 5,3) a moderada acidez (pH 5,4 a 6,5) (RAIJ et al., 1997); porém as amostras S4 e S5 apresentam alcalinidade moderada, com pH em água em torno de 7,5. A capacidade de troca catiônica (CTC a pH 7) teve valor médio de 7,9 cmolc dm⁻³, porém, é pouco mais elevada (> 8,6 cmolc dm⁻³) nas amostras S15, S17, S18 e S19 e baixa (< 4,3 cmolc dm⁻³) nas amostras S4, S7 e S13, e em 63% das amostras a CTC é considerada média (valores entre 4,3 e 8,6 cmolc dm⁻³) (ALVAREZ VENEGAS & RIBEIRO, 1999). Os teores de ferro e manganês apresentaram grande variação, com valor mínimo de 12,11 g kg⁻¹ e valor máximo de 45,53 g kg⁻¹ de ferro e teores de manganês variando de 25,9 mg kg⁻¹ a 760,2 mg kg⁻¹. Os teores de argila também tiveram grande variação (36 a 503 g kg⁻¹), sendo que nos solos S2, S5 e S7 o teor de argila foi superior a 400 g kg⁻¹. Isto poderá representar uma capacidade adsorptiva diferenciada entre os solos mais discrepantes, haja vista que os óxidos de ferro e manganês e os colóides da argila são importantes controladores da adsorção de metais (FADIGAS, 2006). Os teores de carbono orgânico (CO) apresentaram pouca variação, onde cerca de 63% das amostras apresentaram valores entre 1 e 2%, sendo o valor mínimo de 0,35% e valor máximo de 3,29%, considerados, em geral, teores baixos (ALVAREZ VENEGAS & RIBEIRO, 1999).

Tabela 14. Atributos dos 19 solos utilizados no estudo de adsorção, média, mediana, valores mínimos, máximos e desvio padrão.

Solo	Descrição de Campo	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	Na	C	CTC	Silte	Argila	Fe	Mn
S1	LVA S193(0-20)	5,20	4,00	124,00	0,50	0,50	6,80	0,04	1,95	8,16	432,00	192,00	29,37	186,03
S2	LVA S201(20-40)	5,00	1,00	10,00	0,20	0,10	5,80	0,03	1,01	6,16	133,00	503,00	36,40	42,35
S3	LVA S247(20-40)	5,20	1,00	10,00	0,10	0,10	6,30	0,05	1,42	6,58	225,00	357,00	42,40	35,55
S4	LVA S229(0-20)	7,40	7,00	17,00	3,30	0,90	0,60	0,09	0,82	4,93	192,00	110,00	18,84	279,74
S5	LVA S259(0-20)	7,60	4,00	29,00	6,50	0,60	0,90	0,03	1,42	8,10	306,00	403,00	45,53	342,32
S6	LVA S207(20-40)	4,40	1,00	26,00	0,10	0,10	5,20	0,03	0,87	5,50	96,00	352,00	23,70	47,22
S7	LVA S239(20-40)	6,20	2,00	114,00	1,20	0,80	1,40	0,05	0,51	3,74	173,00	473,00	44,69	169,38
S8	LVA S051(20-40)	6,00	2,00	14,00	1,50	1,60	2,00	0,10	0,77	5,24	161,00	293,00	27,76	318,21
S9	LVA S112(0-20)	5,70	1,00	45,00	2,30	1,20	5,10	0,05	1,83	8,77	276,00	288,00	40,60	760,20
S10	LVA S193(20-40)	5,00	1,00	10,00	0,10	0,10	4,70	0,08	1,16	5,01	580,00	355,00	30,55	84,65
S11	LA S265(0-20)	5,00	3,00	62,00	1,50	0,50	6,60	0,06	1,37	8,82	142,00	258,00	16,59	341,37
S12	LA S052(0-20)	5,00	3,00	31,00	0,40	0,20	6,00	0,03	1,32	6,71	99,00	293,00	14,88	25,93
S13	CX S114(20-40)	6,40	3,00	156,00	1,50	2,10	0,50	0,04	0,35	4,54	85,00	36,00	23,70	405,15
S14	CX S114(0-20)	5,70	11,00	110,00	3,80	2,30	3,30	0,05	1,71	9,73	197,00	122,00	25,14	535,20
S15	PVA S057(0-20)	6,60	34,00	110,00	8,40	2,10	1,60	0,08	1,65	12,46	236,00	326,00	24,31	449,21
S16	PVA S058(0-20)	4,50	5,00	112,00	0,40	0,80	5,50	0,03	1,59	7,02	220,00	206,00	17,57	69,32
S17	PVA S101(0-20)	5,00	4,00	76,00	0,80	0,40	8,70	0,05	2,28	10,14	167,00	359,00	39,85	376,98
S18	RL S073(0-20)	4,80	6,00	79,00	0,40	0,10	16,30	0,06	3,29	17,06	216,00	384,00	12,11	47,29
S19	RL S073(20-40)	4,90	1,00	29,00	0,10	0,10	11,10	0,04	1,77	11,41	239,00	351,00	12,51	27,74
	Média	5,56	4,95	61,26	1,74	0,77	5,18	0,05	1,43	7,90	219,74	297,95	27,71	239,15
	Mediana	5,20	3,00	45,00	0,80	0,50	5,20	0,05	1,42	7,02	197,00	326,00	25,14	186,03
	Mínimo	4,40	1,00	10,00	0,10	0,10	0,50	0,03	0,35	3,74	85,00	36,00	12,11	25,93
	Máximo	7,60	34,00	156,00	8,40	2,30	16,30	0,10	3,29	17,06	580,00	503,00	45,53	760,20
	Desvio padrão	0,92	7,49	47,22	2,30	0,75	3,95	0,02	0,68	3,27	119,59	121,21	11,10	208,59

4.5.2 Seleção dos modelos de isothermas de adsorção

As concentrações de equilíbrio (C_e) e os valores calculados da quantidade adsorvida no solo de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (q_e), para cada amostra e cada concentração, foram utilizados como dados de entrada no software ISOFIT, sendo gerados os parâmetros das isothermas e os critérios de ajuste de modelos.

Nas tabelas 15 e 16 são apresentados os valores de R^2 , AICc, ΔAIC e AICw para seis modelos de isothermas de adsorção para os elementos Cd e Pb.

Verifica-se que os valores do coeficiente de determinação (R^2), tanto para as isothermas de Cd, quanto para as isothermas de Pb, expressaram pequenas diferenças entre os modelos, dessa forma, não é adequada a utilização deste parâmetro para a seleção de modelos de adsorção. Como o número de amostras (dados de entrada no ISOFIT) deste estudo é pequeno (< 40), a comparação dos modelos pelo Critério de Informação de Akaike (AIC) também não se torna adequada, visto que este critério é utilizado em casos onde o tamanho da amostra seja muito grande (tendendo ao infinito). De acordo com BURNHAM & ANDERSON (2004) a utilização do AICc é adequada quando a relação n/p (numero de amostras/parâmetros do modelo) é pequena. Desta forma, para se trabalhar satisfatoriamente com um número pequeno de amostras é mais adequado a utilização do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc). Portanto, nesta situação (número de pontos < 40) recomenda-se utilizar o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), derivado de AIC. Através desse critério, o modelo que apresentar o menor valor dentre os demais, assume-se como o mais adequado para representar a adsorção dos metais no solo, pois esta distância é uma medida de aproximação entre o modelo verdadeiro (hipotético) e o modelo calculado, ou seja, o menor valor de AICc representa maior aproximação do real (BURNHAM & ANDERSON, 2004).

Os valores de diferença de Akaike (ΔAIC) e o peso de evidência ou peso de Akaike (AICw), são ainda outras alternativas complementares para selecionar o modelo mais adequado, sendo calculados através das equações que os descrevem (equações 11 e 12), pois não são fornecidos pelo ISOFIT.

Tabela 15. Valores de R^2 , AICc, ΔAIC e AICw para seis modelos de isothermas de adsorção para Cd nas amostras de solo selecionadas.

Amostra	Descrição de Campo		BET	Freundlich	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Linear	Toth
S1	LVA S193 (0-20)	R2	0,918	0,916	0,916	0,914	0,919	0,919
		AICc	20,3415	20,2877	20,3818	40,4069	13,6549	40,3284
		ΔAIC	6,686651	6,632800	6,726900	26,752059	0,000000	26,673500
		AICw	0,031928	0,032799	0,031292	0,000001	0,903978	0,000001
S2	LVA S201 (20-40)	R2	0,754	0,754	0,754	0,805	0,754	0,753
		AICc	15,7812	15,7699	15,7786	35,3361	9,1032	35,7868
		ΔAIC	6,677995	6,666677	6,675366	26,232847	0,000000	26,683571
		AICw	0,032053	0,032235	0,032096	0,000002	0,903612	0,000001
S3	LVA S247 (20-40)	R2	0,898	0,898	0,897	0,899	0,898	0,898
		AICc	13,8790	13,8761	13,9207	33,9255	7,2093	33,8780
		ΔAIC	6,669703	6,666787	6,711339	26,716209	0,000000	26,668673
		AICw	0,032201	0,032248	0,031537	0,000001	0,904011	0,000001
S4	LVA S229 (0-20)	R2	0,997	0,998	0,997	0,997	0,997	0,992
		AICc	27,6228	11,0370	27,6934	33,3618	22,0679	38,1977
		ΔAIC	16,585867	0,000000	16,656446	22,324852	11,030938	27,160776
		AICw	0,000249	0,995489	0,000241	0,000014	0,004006	0,000001

Continuação da tabela 15

S5	LVA S259 (0-20)	R2	0,974	0,976	0,976	0,976	0,974	0,976
		AICc	25,9657	24,3908	24,3592	44,3902	19,3018	44,4322
		ΔAIC	6,663901	5,088951	5,057347	25,088371	0,000000	25,130394
		AICw	0,029919	0,065757	0,066804	0,000003	0,837514	0,000003
S6	LVA S207 (20-40)	R2	0,938	0,933	0,939	0,926	0,939	0,939
		AICc	6,8727	6,7197	6,8598	27,2189	0,1921	26,8611
		ΔAIC	6,680575	6,527526	6,667687	27,026759	0,000000	26,668993
		AICw	0,031935	0,034475	0,032142	0,000001	0,901445	0,000001
S7	LVA S239 (20-40)	R2	0,978	0,976	0,977	0,974	0,978	0,978
		AICc	19,6615	19,5214	19,6871	39,9726	12,9927	39,6852
		ΔAIC	6,668814	6,528699	6,694393	26,979903	0,000000	26,692509
		AICw	0,03213	0,03446	0,03172	0,00000	0,90168	0,00000
S8	LVA S051 (20-40)	R2	0,979	0,979	0,979	0,978	0,979	0,979
		AICc	13,7854	13,7629	13,8100	34,1157	7,1453	33,8170
		ΔAIC	6,640086	6,617617	6,664638	26,970390	0,000000	26,671685
		AICw	0,032615	0,032983	0,032217	0,000001	0,902182	0,000001
S9	LVA S112 (0-20)	R2	0,998	0,996	0,995	0,993	0,998	0,994
		AICc	16,0458	10,2353	12,4087	33,2101	9,8783	33,9745
		ΔAIC	6,167447	0,356965	2,530370	23,331774	0,000000	24,096196
		AICw	0,021154	0,386476	0,130369	0,000004	0,461994	0,000003
S10	LVA S193 (20-40)	R2	0,911	0,912	0,911	0,938	0,912	0,912
		AICc	13,5630	13,5362	13,5435	32,9450	6,8694	33,5362
		ΔAIC	6,693598	6,666821	6,674069	26,075630	0,000000	26,666735
		AICw	0,0318116	0,0322404	0,0321238	0,0000020	0,9038207	0,0000015
S11	LA S265 (0-20)	R2	0,898	0,898	0,898	0,909	0,898	0,898
		AICc	16,1854	16,1594	16,1615	35,3793	9,4927	16,1595
		ΔAIC	6,6927	6,6667	6,6687	25,8866	0,0000	6,6668
		AICw	0,0308	0,0312	0,0312	0,0000	0,8755	0,0312
S12	LA S052 (0-20)	R2	0,762	0,738	0,709	0,727	0,764	0,724
		AICc	16,6294	14,9099	15,5676	35,1200	10,0166	35,1863
		ΔAIC	6,612741	4,893292	5,550924	25,103339	0,000000	25,169699
		AICw	0,0309128	0,0730317	0,0525664	0,0000030	0,8434832	0,0000029
S13	CX S114 (20-40)	R2	0,993	0,992	0,98	0,989	0,992	0,985
		AICc	18,3746	3,9565	8,9821	25,1237	12,1193	26,9049
		ΔAIC	14,418139	0,000000	5,025629	21,167228	8,162767	22,948425
		AICw	0,000673	0,910167	0,073760	0,000023	0,015367	0,000009
S14	CX S114 (0-20)	R2	0,994	0,999	0,999	0,999	0,994	0,999
		AICc	24,8827	7,1046	6,6109	24,3253	18,2568	26,7915
		ΔAIC	18,271752	0,493654	0,000000	17,714438	11,645928	20,180584
		AICw	0,00006	0,43775	0,56030	0,00021	0,00166	0,00002
S15	PVA S057 (0-20)	R2	0,992	0,99	0,991	0,988	0,992	0,99
		AICc	20,8283	19,8151	20,6596	40,4971	14,1713	40,7000
		ΔAIC	6,656992	5,643790	6,488308	26,325825	0,000000	26,528724
		AICw	0,031601	0,052447	0,034382	0,000002	0,881566	0,000002
S16	PVA S058 (0-20)	R2	0,865	0,847	0,848	0,839	0,868	0,867
		AICc	19,7467	18,8772	19,5279	39,1119	13,1479	39,8209
		ΔAIC	6,598773	5,729328	6,380028	25,963974	0,000000	26,672991
		AICw	0,03251	0,05022	0,03627	0,00000	0,88099	0,00000

Continuação da tabela 15

		R2	0,996	0,996	0,996	0,994	0,995	0,996
S17	PVA S101 (0-20)	AICc	11,1463	4,1597	4,9780	26,7888	5,2565	24,9871
		Δ AIC	6,986532	0,000000	0,818249	22,629068	1,096742	20,827331
		AICw	0,013378	0,440031	0,292283	0,000005	0,254290	0,000013
S18	RL S073 (0-20)	R2	0,984	0,976	0,972	0,968	0,986	0,969
		AICc	13,6560	10,8218	12,6091	32,2178	7,3442	32,3058
		Δ AIC	6,311784	3,477512	5,264818	24,873588	0,000000	24,961544
		AICw	0,025590	0,105565	0,043193	0,000002	0,600691	0,000002
S19	RL S073 (20-40)	R2	0,911	0,911	0,911	0,927	0,911	0,911
		AICc	11,8103	11,7683	11,7698	31,0734	5,1014	31,7685
		Δ AIC	6,708824	6,666872	6,668372	25,971944	0,000000	26,667100
		AICw	0,0315751	0,0322444	0,0322203	0,0000021	0,9039567	0,0000015

Observou-se que, para a adsorção de Cd, a grande maioria das amostras de solo (cerca de 84%) os menores valores de AICc (tabela 15) foram obtidos para o modelo Linear, também referido como modelo do coeficiente de distribuição (Kd). Nas amostras S9 e S17, além do modelo Linear, os modelos de Freundlich e Langmuir e Freundlich, respectivamente, também se ajustaram aos dados. A exceção é observada para as amostras S4, S13 e S14 que não apresentaram o modelo Linear como o mais adequado, sendo que nas amostras de solos S4 e S13 apenas o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados. Esses resultados são relacionados, visto que o modelo Linear é derivado da equação de Freundlich (BUCHTER et al., 1989). Já na amostra S17, além do modelo de Freundlich, o modelo de Langmuir também representa adequadamente a adsorção.

A diferença de Akaike (Δ AIC) e o peso de evidência de Akaike (AICw) são outros critérios complementares que fornecem a maior probabilidade de acerto na escolha do melhor modelo. Portanto, nas amostras onde mais de um modelo apresentou um bom ajuste (S9, S14 e S17) pelo critério de AICc, utilizou-se o critério Δ AIC, onde valores de ≤ 2 demonstraram que não havia diferença em se utilizar um ou outro, sendo corroborado com os valores de AICw mais próximos de 1, também observados.

Dessa forma, optou-se pela utilização do modelo Linear para a descrição da adsorção de Cd, porque foi o de melhor ajuste para a maioria dos solos. Este modelo também se ajustou bem aos solos utilizados no estudo da adsorção de Cd realizado por OLIVEIRA et al. (2010). Além disso, sua utilização justifica-se por ser matematicamente mais simples e facilmente medido, além de ser recomendado pelos órgãos ambientais na avaliação da previsão de risco (ALLEONI et al., 2009).

Na tabela 16, são apresentados os valores de R^2 , AICc, Δ AIC e AICw para seis modelos de isotermas de adsorção para Pb. As amostras S5, S7 e S15 apresentaram uma adsorção muito elevada, i.e., 100% das concentrações adicionadas de Pb não foram detectadas na concentração de equilíbrio, dessa forma não sendo possível calcular os valores dos critérios de seleção de modelos para estas amostras.

Diferentemente do observado para Cd, o modelo Linear não foi o mais adequado para descrever a adsorção de Pb. De acordo com os valores de AICc, o modelo de Freundlich mostrou-se mais adequado para 87,5% das amostras avaliadas. Contudo, nas amostras S10, S12, S16 e S18, os modelos que melhor se ajustaram aos dados foram, além de Freundlich, os de BET e Langmuir e foram considerados igualmente adequados por apresentarem Δ AIC ≤ 2 e AICw com valores mais próximos de 1. Entretanto, para as amostras S13 e S19, os modelos que melhor descreveram a adsorção foram somente o de BET e Langmuir.

Portanto, para o estudo da adsorção de Pb nas amostras selecionadas, a utilização do modelo empírico de Freundlich ou de Langmuir irão descrever adequadamente a dinâmica da

adsorção. Segundo CAMARGO et al., (2001), na maior parte dos trabalhos científicos, estes modelos são os mais utilizados para os estudos que envolvem isotermas de adsorção pois além de serem simples, descrevem os resultados experimentais em ampla faixa de concentração (SPOSITO, 2008). Assim, escolheu-se o modelo de Freundlich por melhor descrever a adsorção de Pb deste estudo.

Tabela 16. Valores de R^2 , AICc, ΔAIC e AICw para seis modelos de isotermas de adsorção para Pb nas amostras de solo selecionadas.

Amostra	Descrição de Campo		BET	Freundlich	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Linear	Toth
S1	LVA S193 (0-20)	R2	0,972	0,967	0,968	0,967	0,804	0,968
		AICc	60,6717	56,6663	60,6036	76,8377	66,6795	78,4076
		ΔAIC	4,00542	0,00007	3,93729	20,17145	10,01326	21,74136
		AICw	0,105335	0,780409	0,108985	0,000033	0,005224	0,000015
S2	LVA S201 (20-40)	R2	0,969	0,976	0,969	0,976	0,933	0,974
		AICc	53,2674	50,9900	53,6940	71,0616	57,7526	71,5769
		ΔAIC	2,27738	0,00000	2,70403	20,07163	6,76258	20,58691
		AICw	0,198531	0,619948	0,160392	0,000027	0,021080	0,000021
S3	LVA S247 (20-40)	R2	0,992	0,997	0,991	0,998	0,946	0,998
		AICc	49,5439	42,4208	50,6449	60,2533	59,2083	60,0179
		ΔAIC	7,12314	0,00000	8,22412	17,83248	16,78751	17,59708
		AICw	0,027138	0,955765	0,000024	0,015650	0,000128	0,000216
S4	LVA S229 (0-20)	R2	0,801	0,979	0,884	0,989	0,774	0,916
		AICc	71,3643	51,4654	58,8071	-	59,8036	-
		ΔAIC	19,89895	0,00000	7,34178	-	8,33824	-
		AICw	0,000046	0,960645	0,024452	-	0,014857	-
S6	LVA S207 (20-40)	R2	0,994	0,996	0,994	0,994	0,999	0,992
		AICc	53,5546	48,6728	53,5829	71,2346	52,2544	74,5749
		ΔAIC	4,88184	0,00000	4,91016	22,56185	3,58158	25,90215
		AICw	0,064996	0,746391	0,064083	0,000009	0,124519	0,000002
S8	LVA S051 (20-40)	R2	0,97	0,973	0,971	0,973	0,904	0,967
		AICc	59,3061	56,3598	59,3299	76,5182	63,4165	77,8306
		ΔAIC	2,94634	0,00000	2,97009	20,15843	7,05670	21,47084
		AICw	0,154331	0,673352	0,152509	0,000028	0,019765	0,000015
S9	LVA S112 (0-20)	R2	0,971	0,988	0,927	0,991	0,885	0,982
		AICc	69,0855	53,8528	65,3299	76,0052	67,1132	84,0755
		ΔAIC	15,23263	0,00000	11,47704	22,15234	13,26041	30,22268
		AICw	0,000490	0,994978	0,003203	0,000015	0,001313	0,000000
S10	LVA S193 (20-40)	R2	0,92	0,899	0,922	0,922	0,815	0,923
		AICc	59,4364	60,7168	59,3569	79,3491	61,9196	79,3252
		ΔAIC	0,07951	1,35986	0,00000	19,99216	2,56272	19,96833
		AICw	0,350046	0,184544	0,364242	0,000017	0,101135	0,000017

Continuação da tabela 16

S11	LA S265 (0-20)	R2	0,976	0,995	0,925	0,918	0,927	0,979
		AICc	66,4108	45,5376	56,4453	-	56,8553	-
		Δ AIC	20,87318	0,00000	10,90772	-	11,31773	-
		AICw	0,00003	0,99226	0,00425	-	0,00346	-
S12	LA S052 (0-20)	R2	0,978	0,971	0,978	0,979	0,93	0,976
		AICc	51,6870	53,1357	51,6718	71,5701	56,7735	78,7142
		Δ AIC	0,01519	1,46389	0,00000	19,89834	5,10169	27,04236
		AICw	0,388966	0,188508	0,391931	0,000019	0,030577	0,000001
S13	CX S114 (20-40)	R2	0,953	0,91	0,962	0,965	0,767	0,988
		AICc	54,9871	58,3320	53,8294	73,5690	62,0339	71,7317
		Δ AIC	1,15771	4,50256	0,00000	19,73964	8,20453	17,90228
		AICw	0,333090	0,062552	0,594232	0,000031	0,009826	0,000077
S14	CX S114 (0-20)	R2	0,985	0,998	0,963	0,989	0,973	0,998
		AICc	64,6452	42,6302	54,2999	-	53,7173	-
		Δ AIC	22,01502	0,00000	11,66968	-	11,08715	-
		AICw	0,000016	0,993194	0,002904	-	0,003886	-
S16	PVA S058 (0-20)	R2	0,988	0,984	0,988	0,992	0,895	0,991
		AICc	51,0462	51,1365	51,4367	67,5608	61,4777	68,2476
		Δ AIC	0,00000	0,09026	0,39045	16,51461	10,43149	17,20139
		AICw	0,359127	0,343280	0,295436	0,000093	0,001950	0,000066
S17	PVA S101 (0-20)	R2	0,984	0,992	0,985	0,988	0,954	0,989
		AICc	58,7176	50,8370	58,8202	73,5477	62,0023	72,9212
		Δ AIC	7,88054	0,00000	7,98316	22,71062	11,16525	22,08421
		AICw	0,018665	0,959966	0,017731	0,000011	0,003612	0,000015
S18	RL S073 (0-20)	R2	0,992	0,989	0,991	0,993	0,949	0,994
		AICc	49,7222	51,5838	50,4530	68,9915	59,9166	68,5342
		Δ AIC	0,00000	1,86161	0,73080	19,26933	10,19445	18,81198
		AICw	0,47607	0,18768	0,00001	0,33035	0,00003	0,00291
S19	RL S073 (20-40)	R2	0,981	0,962	0,984	0,986	0,896	0,992
		AICc	51,6161	55,3981	50,7719	70,4209	58,7499	69,0267
		Δ AIC	0,84419	4,62618	0,00000	19,64904	7,97800	18,25477
		AICw	0,369745	0,055802	0,563918	0,000031	0,010443	0,000061

Os diferentes resultados obtidos para AICc, Δ AIC e AICw para os seis modelos de isotermas testados na adsorção de Cd e Pb mostraram, claramente, que é necessário selecionar um modelo adequado para cada elemento, pois verifica-se uma dinâmica de adsorção diferenciada entre os elementos. Estes resultados demonstram ainda que, apesar de o Kd ser recomendado por órgãos ambientais para o estudo de adsorção de metais na análise de risco (CETESB, 2001), para Pb este parâmetro não descreveu adequadamente a adsorção.

4.5.3 Relação entre parâmetros das isotermas de adsorção e atributos do solo

A adsorção de metais no solo é influenciada principalmente pelos atributos do solo, tais como, pH, conteúdo de argila, ferro, manganês, teor de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (MARTINEZ & MOTTO, 2000; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001;

PIERANGELI et al., 2005), sendo imprescindível correlacionar estes atributos no estudo de adsorção.

Para descrever a adsorção de Cd e Pb deste estudo, são utilizados os parâmetros das isotermas que melhor se adequaram aos resultados, i.e, o parâmetro Kd do modelo Linear para Cd e Kf do modelo de Freundlich para Pb, calculados pelo software ISOFIT. Para a adequada comparação da dinâmica de adsorção destes metais, foram apresentados os valores do parâmetro Kf para Cd (tabela 17), porém verifica-se que os valores são iguais ou muito próximos aos valores de Kd. O parâmetro 1/n não foi apresentado, pois apenas demonstra se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável, visto que n relaciona-se à distribuição dos sítios energéticos nos colóides do solo (SPOSITO, 2008; LÁZARO et al., 2008), sendo a adsorção favorável em todas as amostras.

Os coeficientes Kd e Kf estão associados à capacidade de adsorção do solo, onde os maiores valores indicam maior adsorção do metal. Portanto, observa-se na tabela 17 grande variação destes parâmetros entre as amostras de solos, com valores de Kd variando de 2,33 a 3.580 mg g⁻¹ e Kf de 185,7 a 2685,9 mg g⁻¹ para Pb.

De maneira geral, o Pb ficou muito mais retido ao solo que o Cd, estes resultados corroboram com os obtidos por alguns autores, que observaram maior adsorção de Pb quando comparado ao Cd (FONTES et al., 2000; MORERA et al., 2001; PIRANGELI et al., 2007). A retenção de Cd no solo ocorre predominantemente por forças eletrostáticas e também por interações específicas, entretanto o Pb, principalmente por interações específicas, formando complexos internos, ou seja, retido com maior energia de ligação (SPOSITO, 2008). Além disso, o Cd apresenta menor poder competitivo, como verificado por PIRANGUELI et al., (2007). Estas características fazem com que a presença do Cd no solo seja de maior risco do ponto de vista ambiental, por apresentar uma interação menos estável, com uma maior mobilidade e biodisponibilidade, potencializando as chances de transferência para a cadeia alimentar e a contaminação das águas superficiais e subsuperficiais .

Tabela 17. Parâmetros Kd e Kf das isotermas de adsorção selecionadas para os elementos Cd e Pb.

Amostra	Descrição de Campo	Cd		Pb
		Kd (mg g ⁻¹)	Kf (mg g ⁻¹)	Kf (mg g ⁻¹)
S1	LVA S193 (0-20)	10,83	11,17	688,21
S2	LVA S201 (20-40)	2,64	2,64	186,79
S3	LVA S247 (20-40)	3,97	3,96	245,36
S4	LVA S229 (0-20)	200,44	156,80	2.509,91
S5	LVA S259 (0-20)	3.580,99	2.344,92	> 2.685,87*
S6	LVA S207 (20-40)	2,33	2,51	637,11
S7	LVA S239 (20-40)	31,66	32,10	> 2.685,87*
S8	LVA S051 (20-40)	11,66	11,84	527,83
S9	LVA S112 (0-20)	34,13	35,49	1.269,26
S10	LVA S193 (20-40)	3,58	3,58	266,28
S11	LA S265 (0-20)	4,41	4,41	1.589,88
S12	LA S052 (0-20)	3,14	4,72	151,89
S13	CX S114 (20-40)	7,50	10,67	256,91
S14	CX S114 (0-20)	157,02	133,27	2.685,87

Continuação da tabela17				
S15	PVA S057 (0-20)	329,99	297,91	> 2.685,87*
S16	PVA S058 (0-20)	6,54	8,21	305,78
S17	PVA S101 (0-20)	10,90	12,29	543,52
S18	RL S073 (0-20)	7,67	9,12	335,49
S19	RL S073 (20-40)	3,10	3,09	185,67
Média		232,24	162,56	774,11
Mediana		7,67	10,67	431,66
Mínimo		2,33	2,51	151,89
Máximo		3.580,99	2.344,92	2.685,87
Desvio Padrão		815,65	533,89	817,05

Kd - coeficiente de distribuição do modelo Linear; Kf - coeficiente de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção. 1/n - expoente da equação de Freundlich que indica a intensidade de adsorção.

* Amostra que adsorveu todo o Pb, valor de Kf superior ao maior valor obtido.

A sequência decrescente de adsorção de Cd para as amostras é de: S5 > S15 > S4 > S14 > S9 > S7 > S8 > S17 > S1 > S18 > S13 > S16 > S11 > S3 > S10 > S12 > S19 > S2 > S6. Para Pb: S14 > S4 > S11 > S9 > S1 > S6 > S17 > S8 > S18 > S16 > S10 > S13 > S3 > S2 > S19 > S12.

Verifica-se que a amostra S5, apresentou o valor de Kd muito superior as demais, refletindo grande retenção de Cd. Para Pb as amostras S5, S7 e S15 não apresentaram leitura dos extratos pelo fato de terem adsorvido todo o Pb adicionado. Estas amostras também tiveram alta adsorção de Cd, evidenciando elevada afinidade dos metais pelos sítios de adsorção destas amostras de solo. Dessa forma, pode-se inferir que os valores de Kf, determinados para Pb, nestas três amostras são superiores ao maior valor, observado na amostra S14 (2.685,9 mg g⁻¹). No estudo da capacidade de adsorção de Pb em solos brasileiros, realizado por PIRANGUELI et al. (2001), observaram que os Latossolos apresentaram grande capacidade em reter Pb.

Para o melhor entendimento de quais os atributos do solo, variáveis independentes ou explicativas, que mais influenciam nos parâmetros de adsorção relacionados com a capacidade adsortiva (Kd, Kd), foi realizada uma análise multivariada de Componentes Principais, visto que os atributos, em geral exercem uma ação combinada, que resulta em maior ou menor impacto ambiental devido ao controle da retenção de metais (PIRANGUELI et al., 2007). Para verificar a contribuição individual destes atributos em relação aos parâmetros de adsorção, foi realizada análise univariada de correlação de Pearson.

Nas tabelas 18 e 19 estão apresentados os pesos das componentes principais para cada parâmetro e atributo do solo, variância total e variância acumulada. A partir dos pesos foram obtidos os gráficos das componentes principais 1 e 2, para Cd e Pb, com o objetivo de melhor visualização e explicação dos resultados, visto que estas duas componentes explicam mais de 50% da variância acumulada (figura 8 e figura 9).

Tabela 18. Análise de Componentes Principais para avaliação da adsorção de Cd: pesos, variância total e variância acumulada das componentes para o parâmetro Kd e atributos do solo.

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
Kd	0,1744	0,0898	0,4914	-0,2652	0,1248
pH	0,3983	0,0931	0,1904	0,0467	0,1271
P	0,2682	-0,3553	0,0611	0,1018	0,2659
K	0,1626	-0,2576	-0,2700	-0,4127	-0,3079
Ca	0,3926	-0,1682	0,2695	-0,0213	0,2200
Mg	0,4030	-0,1439	-0,2288	-0,0475	-0,0791
H+Al	-0,3877	-0,3153	0,0665	-0,0120	-0,0299
Na	0,1721	-0,0778	-0,0240	0,7528	0,01301
Carb. Org	-0,1834	-0,4749	0,2358	-0,0458	-0,1770
CTC	-0,0919	-0,5414	0,2073	-0,0494	0,0893
Silte	-0,0215	-0,0291	0,2967	0,3664	-0,6355
Argila	-0,2071	0,1140	0,4465	-0,0094	0,2132
Fe	0,1106	0,2924	0,3598	-0,1810	-0,3886
Mn	0,3441	-0,1354	0,0108	-0,0751	-0,3278
Variância Total (%)	31,9	20,2	15,5	9,5	7,3
Variância Acumulada (%)	31,9	52,1	67,6	77,1	84,4

Tabela 19. Análise de Componentes Principais para avaliação da adsorção de Pb: pesos, variância total e variância acumulada das componentes para os parâmetros Kf e 1/n e atributos do solo.

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
Kf	-0,3175	0,1557	-0,1558	0,1873	-0,1894
1/n	0,2852	-0,0507	0,2948	0,1199	-0,1934
pH	-0,3419	-0,1072	-0,1197	0,1739	0,0096
P	-0,2285	0,3781	0,0798	0,1833	0,0388
K	-0,1365	0,3057	0,3804	-0,3796	0,3180
Ca	-0,3783	0,1207	-0,0905	0,0834	-0,2242
Mg	-0,3479	0,0464	0,1843	-0,1649	-0,0628
H+Al	0,2966	0,3695	-0,1294	0,0318	-0,0563
Na	-0,1711	-0,0800	-0,4770	0,3459	0,1233
Carb. Org	0,1555	0,4850	-0,2326	-0,1271	-0,0354
CTC	0,1335	0,5127	-0,1374	0,0199	-0,1532
Silte	0,0460	0,0029	-0,4355	-0,2108	0,6704
Argila	0,3354	-0,0791	-0,2646	0,0001	-0,3454
Fe	-0,0138	-0,2310	-0,2926	-0,6146	-0,2680
Mn	-0,3032	0,0884	-0,1372	-0,3860	-0,2935
Variância total (%)	38,6	23,2	12,5	8,7	6,9
Variância acumulada (%)	39,9	61,8	72,4	81,1	88,1

De acordo com a figura 8, verifica-se que 52,1% da variância acumulada dos atributos do solo e do parâmetro Kd foram explicadas nas duas primeiras componentes, sendo que a

primeira componente explica 20,2% e a segunda componente explica 31,9% da variância total.

No segundo gráfico (figura 9), para os parâmetros Kf, 1/n e atributos, as duas primeiras componentes explicam 61,8% da variância acumulada, sendo que 38,6% e 23,2% da variância total são explicadas na primeira e segunda componente, respectivamente.

Nos gráficos, os tamanhos das setas representam a significância, i.e, quanto maior mais significativo e a maior proximidade entre elas representa a maior contribuição dos atributos. Portanto, observa-se que para o parâmetro Kd (figura 8), as contribuições de Fe e pH são as mais significativas para a adsorção de Cd, e ainda Mn, Ca e Mg, também expressaram efetiva contribuição na adsorção. Na análise de correlação de Pearson (tabela 20), foi avaliada a relação linear de Kd com os atributos, verificou-se que o Kd apresenta correlação significativa e positiva com pH e Ca e correlação alta para Fe (38%), porém não significativa. LINHARES et al. (2009) também observaram correlação positiva do Cd com o pH e ainda com a CTC.

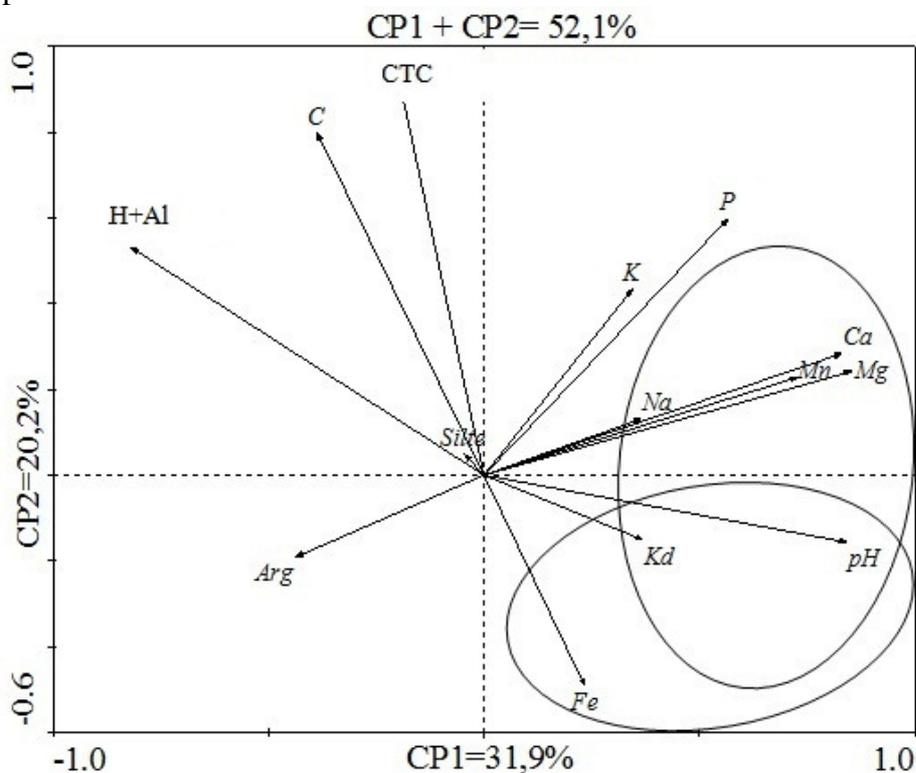


Figura 8. Análise de Componentes Principais para o parâmetros Kd da isoterma Linear, selecionada para descrever a adsorção de Cd nos solos do Médio Paraíba-RJ

Os resultados demonstram que estes atributos estão intimamente envolvidos na retenção desses metais. As amostras que mais adsorveram Cd (S5, S15, S4 e S14) foram as que apresentaram os mais elevados valores de pH e/ou Fe, Mn, Ca e Mg (tabela 14). As variáveis pH, Ca e Mg, geralmente, são redundantes (RAIJ, et al, 1997).

Tabela 20. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os parâmetros das isotermas selecionadas para Cd (Kd) e Pb (Kf e 1/n) e os atributos do solo mais significativos pela análise de componentes principais.

		Cd							
	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	Argila	Fe	Mn
Kd	0,59*	0,07	-0,14	0,59*	0,01	-0,31	0,18	0,38	0,17
		Pb							
	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	Argila	Fe	Mn
Kf	0,56*	0,69*	0,10	0,91**	0,50*	-0,38	-0,53*	-0,07	0,59*
1/n	-0,65*	-0,30	-0,21	-0,63*	-0,40	0,37	0,51*	-0,14	-0,59*

* significativo a 5% de probabilidade

**altamente significativo

A amostra S5, apresentou o maior valor de Kd (tabela 17) representando a mais alta adsorção de Cd, provavelmente o pH e o Fe foram os atributos que mais contribuíram para a maior adsorção nesta amostra, visto que apresentou o pH mais elevado (7,6), dentre as amostras em estudo e o mais alto teor de Fe, de 45,53 g kg⁻¹, sendo que o valor médio de Fe das amostras é de 27,71 g kg⁻¹. SIPOS et al. (2008), verificaram um aumento da adsorção e precipitação dos metais nas partículas minerais quando os solos apresentam condições alcalinas. Na amostra S15, além de apresentar pH 6,6, o teor de Ca foi o mais elevado (8,4 cmol_c dm⁻³). Já a amostra S14, não apresentou pH elevado (5,7), porém o teor de Ca foi de 3,8 cmol_c dm⁻³ acima da média das amostras e o teor de Mg foi o maior valor observado (2,3 cmol_c dm⁻³). Contudo, aquelas que apresentaram valores baixos de Kd para Cd (S12 e S19) tinham pequenos valores de pH e Fe (tabela 14). A amostra S6, de menor valor de Kd, apresenta o menor valor de pH (4,4) de todas as amostras avaliadas. Portanto, fica evidenciado que a retenção de Cd é controlada por mais de um atributo do solo.

Para o parâmetro Kf, que descreve a adsorção de Pb, os atributos que mais contribuem para a adsorção deste metal são: pH, Mn, Ca, Mg, K e P. Porém a contribuição do Mn, que expressam os óxidos, é bem maior que a contribuição de Fe. O Fe nas componentes 1 e 2 (figura 9) não expressou significativa contribuição para o parâmetro Kf, porém observa-se que os pesos de Fe foram maiores nas componentes 3 e 4, apresentados na tabela 19, mostrando que há contribuição deste atributo. A análise de correlação de Pearson do Kf (tabela 19) com os atributos foi muito semelhante ao resultado da análise multivariada, tendo correlação positiva e altamente significativa (< 0,01%) com o Ca e também correlacionou-se positivamente com o pH, P, Mg e Mn.

A maior parte das amostras com maior retenção de Pb, coincide com as que também apresentaram maior retenção de Cd. Porém é mais evidente a contribuição do pH, Ca e dos óxidos de Mn, na adsorção de Pb. Enquanto que para Cd, além do pH e Ca, os óxidos de Fe exercem maior influência. DONG et al., (2000), em estudo de adsorção, também relatou que os óxidos de Fe são mais importantes no controle da adsorção de Cd, comparado aos óxidos Mn e na adsorção de Pb foi observado que os óxidos de Mn são mais importantes.

A alta afinidade do Pb pelos óxidos de Mn é relatada por outros autores (MORENO et al., 2006; BRADL, 2004). SIPOS et al. (2008), que explicam as correlações de Fe e Mn com metais relacionadas à formação de óxidos que apresentam uma alta capacidade de adsorção.

De acordo com o estudo de MAVROPOULOS et al. (2005) sobre a imobilização de Pb por rochas fosfatadas brasileiras, minerais contendo Ca em sua composição, como o carbonato de cálcio (CaCO₃), podem imobilizar o Pb presente no solo. Corroborando com a relação observada neste estudo entre Pb e Ca, onde as amostras que apresentaram teores mais

elevados de Ca, adsorveram mais Pb. Os teores elevados de Ca observados em algumas amostras de solos podem estar relacionados com o material de origem, pois segundo o Levantamento Geoquímico realizado no Estado do Rio de Janeiro (CUNHA et al., 2000), as rochas gnáissicas do complexo Paraíba do Sul mostram-se enriquecidas em Ca.

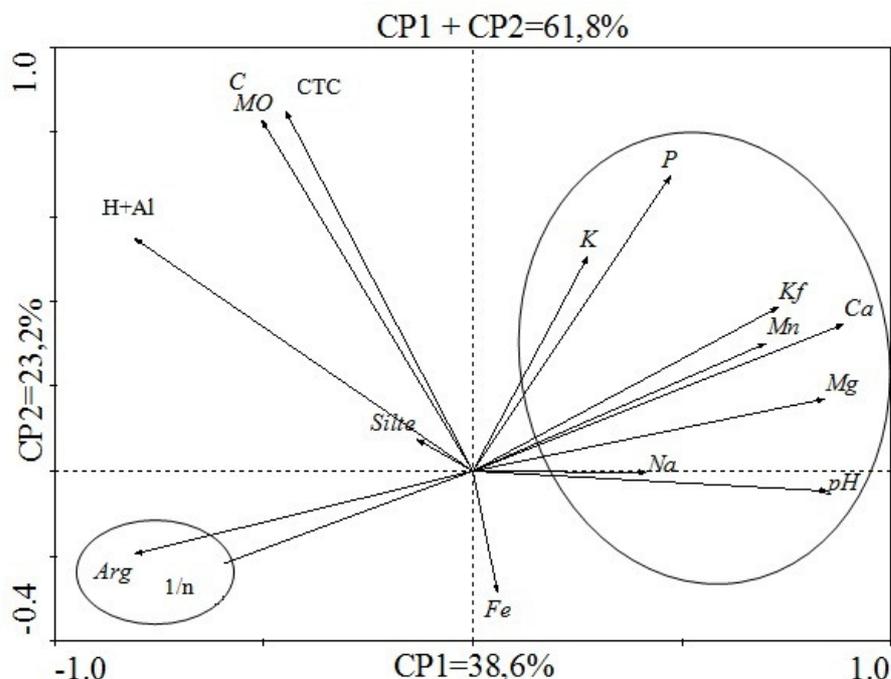


Figura 9. Análise de Componentes Principais para os parâmetros Kf e 1/n da isoterma de Freundlich, selecionada para descrever a adsorção de Pb nos solos do Médio Paraíba-RJ

O parâmetro $1/n$, apresentou posição oposta ao Kf, como observado no gráfico das componentes principais (figura 9), tendo maior contribuição da argila. A correlação deste parâmetro foi positiva com a argila e negativa com o Ca e o Mn. De acordo com SPOSITO (2008) o valor de n está relacionado à distribuição dos sítios de ligação nos colóides do solo, provavelmente este foi o motivo deste parâmetro correlacionar-se positivamente com a argila, visto que esta representa as partículas coloidais.

De acordo com MATOS et al. (2001) é comum encontrarmos resultados divergentes de correlação dos atributos do solo com a adsorção de metais, devido às diferenças químicas, físicas e mineralógicas que os solos apresentam e a dinâmica de cada metal. Contudo, os resultados da correlação com o pH para Cd e Pb, corroboram com os encontrados na literatura para a maioria dos metais (ARAUJO et al., 2000; PIRANGELI et al., 2007).

A influência do pH na retenção de metais pode ser explicado de acordo com SPOSITO (2008), em que solos que apresentam elevado pH favorecem a dissociação de íons H^+ dos grupos OH dos óxidos e os metais por serem pH dependentes, aumentam sua adsorção e podem propiciar a precipitação na forma de carbonatos.

4.6 CONCLUSÕES

- O coeficiente de determinação (R^2) não apresentou diferença entre os modelos de isoterma de adsorção, não sendo adequado utilizá-lo para diferenciar os modelos.
- A isoterma Linear apresentou-se mais adequada para avaliar a adsorção de Cd e a isoterma de Freundlich para avaliar a adsorção de Pb.
- Os resultados obtidos demonstraram que a utilização do parâmetro K_d , para descrever a adsorção de Pb, não é adequada.
- Fe e pH foram os atributos do solo que mais contribuíram para a adsorção de Cd enquanto que a adsorção de Pb é controlada principalmente por Mn, pH, Mg e Ca.

5. CONCLUSÕES GERAIS

- A adoção de grupos de amostras é adequada por representar a variabilidade existente nos solos.
- Mn, Fe e Mg são as variáveis do solo que melhor indicam os teores de metais da Região do Médio Paraíba-RJ.
- Em geral os teores de Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram semelhantes aos teores obtidos em outros Estados brasileiros, entretanto, B e Ba apresentaram teores mais elevados.
- A adoção do percentil 75 representa as condições intermediárias obtidas de modo que não compromete a avaliação da qualidade dos solos.
- A adsorção de Cd foi adequadamente descrita pela isoterma Linear, sendo que Fe e pH contribuíram significativamente para a adsorção deste elemento.
- A isoterma de Freundlich descreveu melhor a adsorção de Pb, que é controlada principalmente por Mn, pH, Mg e Ca.
- Em geral, os teores de Fe, Mn e pH são os principais atributos que influenciam a adsorção de metais nos solos

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A.; RAIJ, van B.; ABREU, M. F.; GONZÁLEZ, A. P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron in soils. *Scientia Agricola*, v.62, n.6, p.1-6, 2005.
- AGEVAP - Associação Pró-Gestão da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. 2010. Comitê Médio Paraíba do Sul - Relatório técnico de situação do cadastro pelo uso da água na bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Resende, 2010. 28p
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminosilicatos. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.
- ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: ALLEONI, L. R. F. & MELLO, V. F. *Química e Mineralogia do Solo, Parte II - Aplicações*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. cap. 2, p. 69–130.
- ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogenese aos solos brasileiros. In: TORRADO, P. V.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa – MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 04, p 1-42, 2005.
- ALLEONI, L. R. F. Adsorção de boro em podzólico e latossolos paulistas. 1996. 127p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.
- ALLOWAY, B. J., *Heavy metals in Soils*. Wiley, New York, 1990.
- ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. 2.ed. London: Blackie Academic and Professional, 1997.
- ALVAREZ VENEGAS, V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ VENEGAS, V. H. *Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais, 5ª aproximação*. Viçosa: Imprensa Universitária, p. 43-60, 1999.
- AKAIKE, H. A new look at statistical model identification. *IEEE Trans. on Automatic Control*, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B., COSTA, L. M., OLIVEIRA, C., VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 16, p 271-76, 1992.
- ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. *Floresta e Ambiente*, v.7, n.1, p.167-180, 2000.
- BENTES, J. C. G. *Análise Ambiental-Urbana da Conurbação Volta Redonda-Barra Mansa, no Sul Fluminense-RJ*. 2008. 275p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

- BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO O. A. Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. EMBRAPA Meio Ambiente, Jaguariúna, SP. p. 259-268, 2000.
- BIONDI, C. M. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 2010, 67p. Tese (Doutorado) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.
- BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRÍCIO NETA, A. B. & RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v 35, p. 1.057-1.066, 2011.
- BOCKTING, G. J. M.; van de PLASSCHE; STRUIJS, J.; CANTON, J. H. Soil-water partition coefficients for some trace metals. RIVM, Rapport 679101003. The Netherlands, 51p. 1992.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, v.277, p.1-18, 2004.
- BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B., AMACHER, M. C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I. K.; SELIM, H. M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. Soil Science, v.148, n.5, p.370-379, 1989.
- BURAK, D. L. Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos da Região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG. 2008. 173p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- BURNHAM, K. P., ANDERSON, D. R. Model Selection and Multimodel Inference: a Practical Information-theoretic Approach, 2. ed. Springer-Verlag, New York, 300p. 2002.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. Sociological Methods and Research. Beverly Hills, v.33, n.02, p.261-304, 2004
- CAIRES, S. M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade. 2009. 321 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/ FAPESP/ POTAFOS, cap.5, p.89-124, 2001.
- CARVALHO, S. R.; VILAS BÔA, G. S.; FADIGAS, F. S. Concentrações naturais de metais pesados em solos derivados de sedimentos do grupo barreiras. Cadernos de Geociências, v. 10, n. 2, p. 97-107, 2013.
- CARVALHO, S. R. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de metais pesados em solos derivados de sedimentos da formação barreiras. 2009. 203p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.
- CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS, J. F. & SANTOS, R. D. Os solos do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil : Rio de Janeiro. 1CD-Rom, 2000.
- CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Decisão da Diretoria nº195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 2005. 4p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L. São Paulo: CETESB, 2001. 73p.

CEPERJ – Fundação Centro Estadual de Estatísticas, Pesquisas e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro. Estado do Rio de Janeiro – Regiões de Governo. Disponível em: <<http://www.ceperj.rj.gov.br>>. Acesso em 25 jun. 2013.

CHEN, T.B.; WONG, J.W.C.; ZHOU, H.Y.; WONG, M.H. Assessments of trace metal distribution and contamination in surface soil of Hong Kong. *Environmental Pollution*, v. 96, p. 61-68, 1991.

CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *Journal of Environmental Quality*, v. 28, n. 4, p. 1173-1181, 1999.

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

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

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Diário do Executivo de Minas Gerais, 2011.

CORTECCI, G. *Geologia e saúde*. Bologna: Università degli Studi di Bologna-Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientale. Trad. de Wilson Scarpelli, p. 05-17, 2009.

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

CUNHA, F.G.; MACHADO, G.J.; MORAIS, E.C.; RAMOS, A.J.A. Levantamento Geoquímico do Estado do Rio de Janeiro. Brasília. CPRM: Serviço Geológico do Brasil, 2000.42p

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo (a) pireno em solo por isotermas de sorção. *Química Nova*, v. 29, n.4, p. 657, 2006.

DEMÉTRIO, C.G.B. Análise multidimensional para dados de cana-de-açúcar. 2002. 126p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

DONG, D.; NELSON, Y.M.; LION, L.W.; SHULER, M.L.; GHIORSE, W.C. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, v.34, p. 427- 436, 2000.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo, 1997. 212 p.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiras. *Bragantia*, v. 62(2), p.151–159, 2002.

- FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.10, p. 699-705, 2006.
- FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T. de; COSTA, L. M. da; NEVES, J. C. L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.31, p.2939-2958, 2000.
- FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. *Advances in Agronomy*, v.74, p.41-62, 2001.
- FU, Y. & VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo red from an Aqueous by Fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 239-247, 2002.
- FUNDAÇÃO CIDE - Centro de Informações e Dados do Rio de Janeiro. Mapa de uso e cobertura do solo: Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, escala 1:50.000. 2003.
- FURLANI, P. R.; BATAGLIA, O. A.; VALADARES, J. M. A. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.1, p.65-67, 1977.
- GEROE - Grupo Executivo para Recuperação e Obras de Emergência. Mapa de Cobertura Vegetal e Uso do Solo do Estado do Rio de Janeiro e da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. 1995.
- GILES, C. H.; SMITH, D. & HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.47, p.755-765, 1974.
- GIROTTO, E. Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos. Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos. 2007 121p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2007.
- GRITTI, F.; GOTMAR, G.; STANLEY, B. J.; GUIOCHON, G. Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 998, p. 185-203, 2003.
- GUO, G. L.; ZHOU, Q. X.; KOVAL, P. V.; BELOGOLOVA, G. A. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. *Australian Journal of Soil Research*, vol 44, p.135-142, 2006.
- HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. & BLACK, W. C. Análise multivariada de dados. Trad. ADONAI S. SANT'ANNA e ANSELMO C. NETO. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 600 p., 2005.
- HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.65, n.3, p.597-612, 2001.
- HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v. 99, p. 225-243, 2001.
- HUGEN, C. Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina. 2011. 70p. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2011.
- ISO- International Organization for Standardization. Soil quality: Guidance on the determination of background values. ISO 19258: 2005

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, p. 46–53, 2012.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3. ed. New York: Boca Raton, 413 p., 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. New York: Springer, 450p., 2007.

LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. *International Journal of Chemical Engineering*, v.1, p.289-302, 2008.

LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons, Inc. New York. 1979.

LINHARES, L. A., FILHO, F. B. E.; OLIVEIRA C. V.; BELLIS, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

LUMBRERAS, J. F.; NAIME, U. J.; CARVALHO FILHO, A. D.; WITTERN, K. P.; SHINZATO, E.; DANTAS, M. E.; PALMIERI, F.; FIDALGO, E. C. C.; CALDERANO, S. B.; MEDINA, A. I. M.; PIMENTEL, J.; CHAGAS, C. D. S.; GONÇALVES, A. O.; MARTORANO, L. G.; TÔSTO, S. G.; BRANDÃO, E. S.; AMARAL, F. C. S.; LIMA, J. A. S.; VALLE, L. C. S.; PEREIRA, N. P.; BARUQUI, A. M.; PRADO, R. B.; OLIVEIRA, R. P.; AGLIO, M. L. D; SANTOS, L. C. O.; ANJOS, G. T. Zoneamento agroecológico do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Embrapa Solos - Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, v. 33. 2003.

McPHAIL, M.; PAGE, A. L.; BINGHAN, F. T. Adsorption interactions of monosilic and boric acid on hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Science Society of America. Proceedings*, Madison, v.36, n.3, p.510-514, 1972.

MARTINEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, v.107, n.1, p.153-158, 2000.

MATOS, A. T. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG. 1995. 110p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; DA COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, v. 111, n. 3, p. 429-435, 2001.

MATTOT, L. S. IsoFit documentation and user's guide version 1.2. New York: University of New York at Buffalo. Department of Civil, Structural and Environmental Engineering, 2007. <<http://www.groundwater.buffalo.edu/software/IsoFit/IsoFitMain.html>> acessado em novembro de 2012.

MATTOT, L. S.; RABIDEAU, A. J. ISOFIT - A program for fitting sorption isotherms to experimental data. *Environmental Modelling & Software*, v.23, p.670-676, 2008.

MAVROPOULOS, E.; ROCHA, N. C. C.; MOREIRA, J. C.; BERTOLINO, C. L.; ROSSI, A. M. Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions uptake by Brazilian phosphate rocks. *Brazilian Chemical Society*, v.16, n.1, p. 62-68, 2005.

- MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo, 4a Edição, Porto Alegre: Evangraf, p.108-148, 2010.
- MICÓ, C.; PERIS, M.; RECATALÁ, L.; SÁNCHEZ, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*, v. 378, n. 1, p. 13-17, 2007.
- MILLIGAN, G. W., COOPER, M. C An examination of procedures for determining the number of cluster in a data set. *Psychometrika* v.50, p.159-179, 1985.
- MINASNY, B. & MCBRATNEY, A. B. A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information. *Computers & Geoscience*, v.32, p.1378–1388, 2006.
- MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A. Introduction to linear regression analysis. New York : J. Wiley, 504p., 1981.
- MORENO, A. M. QUINTANA, J. R; PEREZ, L.; PARRA, J. G. Factors influencing lead sorption–desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. *Chemosphere*. v.64. p.758-763. 2006.
- MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, v.113, p.135-144, 2001.
- NIST - National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709 - San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations. Certificate Issue Date: 18 July 2003.
- OLIVEIRA, L. F. C.; CASTRO, M. L. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, v.14, n.8, p.848–855, 2010.
- OLIVEIRA T. S., COSTA L. M. Metais pesados em solos de uma topolitosequência do Triângulo Mineiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, p.785-796, 2004.
- ÖZCAN, A. Safa; ÖZCAN, Adnan. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p.39-46, 2004.
- 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.. Valores de referencia de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, p. 2041- 2051, 2010.
- PAYE, H. S. Valores de referencia de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. 2008. 64p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- PEITER, P. & TOBAR, C. Poluição do ar e condições de vida: uma análise geográfica de riscos à saúde em Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad. Saúde Pública*. vol.14, n.3. 1998.
- PIRANGUELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25 p.279-288, 2001.

- PIERANGELI, M. A. P., GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 29, p. 523-532, 2005.
- PIRANGUELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; LIMA, J. M.; MARQUES, J. J. G. S. M.; FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.31, p.819-826, 2007.
- PIRES, A. M. M; MATTIAZZO, M. E. Cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência Solo*, v. 31, p.143-151. 2007.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM – 3.0.1. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing; 2013. Disponível em <<http://www.r-project.org>>. Acesso em set. 2013.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C., eds., *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. 2 ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas – IAC. Boletim Técnico, n. 100, 285p. 1997.
- RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JÚNIOR, H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *Revista Escola de Minas*, v. 62 p. 155-165. 2009.
- ROSS, S. M. *Toxic metals in soil-plant systems*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 469 p.
- SANTOS, S.N. Valores de referência de metais pesados em solos do Mato Grosso e Rondônia. 2011. 104p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.
- SAS Institute Inc. 2010. SAS Online Doc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc.
- SINGH, B. R. STEINNES, E. Soil and Water Contamination by Heavy Metals. In: LAL, R., STEWART, B.A (Ed.). *Soil Processes and Water Quality*. Lewis Publishers, Boca Raton. USA, p.233-271, 1994
- SILVA, L.C. & SILVA, H.C. Geologia do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil : Rio de Janeiro. 1CD Rom, 2000.
- SILVA, F.I.A.; GUERRA, S.M.G. Analysis of the energy intensity evolution in the Brazilian industrial sector – 1995 to 2005. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, n.9, p.2589 – 2596. 2009.
- SIPOS, P.; NÉMETH, T.; KIS, V. K.; MOHAI, I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*, v.73, p. 461–469, 2008.
- SCHMITT, H. W. & STICHER, H. Heavy metal compounds in the soil. In: MERIAN, E., ed. *Metals and their compounds in the environment*. New York, VCH Verlagsgesellschaft mbH, p.311-331, 1991.
- SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004. 202p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. & ALLEONI, L. R. F. Modelos descritivos da adsorção de íons em solos (Boletim Informativo). *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v.31, p. 46-50, 2006.

- SPOSITO, G. The chemistry of soils. 2ed. New York: Oxford University Press, 342p., 2008.
- STAUNTON, S. Usefulness and limitations of the distribution coefficient, K_d , in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 15., Wroclaw, Poland, 2001. Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment. Wroclaw, Poland: Polish Society of Humic Substances (PTSH), p.49-50. 2001.
- SUGIURA, N. Further analysis of the data by akaike's information criterion and the finite corrections. Communications in Statistics. Theory and Methods. Ontario. v.7, n.1, p.13-26, 1978.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington: USEPA, 30p. 1998.
- VÁZQUEZ, F. M.; ANTA, R. C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza em suelos de Galicia. ed: Xunta de Galicia, 229 p. 2009.