

GLÉCIA MESQUITA FREIRE

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E TEORES DE
ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS DE DIFERENTES AMBIENTES
NO RIO GRANDE DO NORTE**

**MOSSORÓ - RN
2011**

GLÉCIA MESQUITA FREIRE

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E TEORES DE
ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS DE DIFERENTES AMBIENTES
NO RIO GRANDE DO NORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural
do Semiárido, como parte das exigências para obtenção
do título de Mestre em Ciência do Solo.

**ORIENTADORA:
ALESSANDRA M. SALVIANO MENDES**

**MOSSORÓ - RN
2011**

**Ficha catalográfica preparada pelo setor de classificação e
catalogação da Biblioteca “Orlando Teixeira” da UFERSA**

F866c Freire, Glécia Mesquita.

Características química, física e teores de elementos- traço em solos diferentes ambientes no Rio Grande do Norte. / Glécia Mesquita Freire -- Mossoró, 2011.

56f.:il.

Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo. Área de concentração: Impactos Ambientais) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

Orientadora: Prof^a. Dra. Alessandra Monteiro Salviano Mendes.

1.Solo. 2.Contaminação. 3.Diagnóstico. 4.Elementos - traço I.Título.

CDD: 551.305

GLÉCIA MESQUITA FREIRE

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E TEORES DE
ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS DE DIFERENTES AMBIENTES
NO RIO GRANDE DO NORTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural
do Semiárido, como parte das exigências para
obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

APROVADA EM: 08/JULHO /2011

D.Sc. Alessandra Monteiro Salviano Mendes - EMBRAPA
Orientadora

D.Sc. Francisco Nildo da Silva – UNILAB
Conselheiro

D.Sc. Sandra Maria Campos Alves
Conselheiro

Aos meus pais, em especial a minha querida Mãe Ceicinha, que sempre esteve do meu lado pra me apoiar e dar forças quando diante de obstáculos.

Dedico!

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por me permitir vencer mais essa etapa.

Aos meus pais Francisco Freire da Costa e Maria da Conceição Mesquita Freire pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos Gledson Mesquita Freire e Gleilsson Mesquita Freire pelo apoio e ajuda nos momentos de necessidade.

Ao meu esposo, José Fernandes Martins Júnior, pelo amor, apoio e paciência.

Ao Professor Francisco Nildo da Silva pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho, assim como, pela amizade, orientação, serenidade e confiança em todos os momentos, e a Alessandra Monteiro Salviano Mendes pela imensa ajuda no desenvolvimento final desta dissertação.

Aos funcionários dos laboratórios e professores do setor de Solos do departamento de Ciências Ambientais da UFERSA – Universidade Federal Rural do Semi-árido, muito obrigado pela colaboração e apoio.

Aos meus colegas da pós-graduação em Ciência do Solo, pela alegria, amizade e apoio.

As alunas de Mestrado, Monalisa Gurgel de Medeiros e Humbelina Lopes Siqueira pela amizade e ajuda na construção deste trabalho.

Aos queridos Stefeson Bezerra de Melo, Tarcísio e Francisco pela imensa ajuda e atenção dedicadas a mim durante o desenvolvimento final deste trabalho.

A FAPERN pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que, direta e indiretamente, participaram e me acompanharam durante este processo, minha eterna gratidão.

*O guerreiro da luz aprendeu que Deus usa a solidão para ensinar a
convivência.
Usa a raiva para mostrar o infinito valor da paz.
Usa o tédio para ressaltar a importância da aventura e do abandono.
Deus usa o silêncio para ensinar sobre a responsabilidade das palavras.
Usa o cansaço para que se possa compreender o valor do despertar.
Usa a doença para ressaltar a benção da saúde.
Deus usa o fogo para ensinar sobre a água.
Usa a terra para que se compreenda o valor do ar.
Usa a morte para mostrar a importância da vida.*

Paulo Coelho

RESUMO

FREIRE, Glécia Mesquita. **Caracterização química, física e teores de elementos-traço em solos de diferentes ambientes no Rio grande do Norte**. 2011. 56f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Mossoró - RN, 2011.

Os solos naturalmente possuem elementos-traço em concentrações variadas, dependendo dos materiais de origem sobre os quais se formaram, dos processos de gênese e da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo, todavia as atividades antrópicas podem afetar sua concentração no solo. A água de irrigação, a aplicação de fertilizantes e o uso de defensivos agrícolas podem contribuir para a contaminação dos solos com esses elementos, assim como a deposição de esgotos e dejetos de origem industrial e residencial. Os problemas causados pelo excesso de elementos-traço dependem da quantidade e das formas químicas em que ocorrem nos solos. Apesar do teor total no solo não ser um bom parâmetro para prever a biodisponibilidade a sua determinação tem por objetivo a obtenção de dados sobre o acúmulo destes elementos ao longo do tempo em função principalmente de práticas agrícolas. Os elementos-traço têm recentemente levantado interesse, devido à possibilidade de sua transferência na cadeia alimentar, já que alguns insumos agrícolas usados como corretivo ou fertilizante na agricultura podem representar uma fonte de contaminação. No Rio Grande do Norte são poucos os estudos na qualidade dos solos contaminados por elementos-traço. Assim, o trabalho foi realizado, no ano de 2010, com objetivo de avaliar os teores de elementos-traço no solo sob mata nativa (ambiente natural), uso agrícola e aterros sanitários ou lixões em quatro cidades do Rio Grande do Norte e sua relação com as características químicas e físicas do solo. Para isso, foram coletadas amostras de solo em dois períodos do ano, antes e após as chuvas, nas cidades de Mossoró, Assú, Lajes e Natal em três áreas com diferentes tipos de uso (mata nativa, área de cultivo agrícola e área de deposição de lixo). Em cada cidade e dentro de cada ambiente escolhido foram coletadas 3 amostras de solo compostas a partir de 10 amostras simples, na camada de 0-20 cm de profundidade. As seguintes características químicas dos solos foram analisadas: pH, teores de Ca, Mg, Na, K e Al trocáveis, e P disponível. A partir desses resultados calcularam-se a soma de bases (SB) e a capacidade de troca de cátions efetiva (CTCe). Para caracterização física determinaram-se granulometria, densidades do solo e de partículas, calculando-se a porosidade total (PT). Os elementos-traço avaliados foram cádmio (Cd), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), e zinco (Zn), obtidos por ataque ácido, com digestão em forno de microondas, conforme método SW-846 3051A da Environmental Protection Agency (USEPA) e determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA) modo chama, utilizando-se ar-acetileno para atomização. Os resultados foram analisados por estatística descritiva, correlação linear simples e estatística multivariada (análise de componentes principais e fatorial). Os teores médios dos elementos-traço seguiram, em geral, a ordem: área natural < área cultivada < lixão. Os teores médios encontrados para a maioria dos elementos-traço estudados foram superiores aos valores de referência estipulados pela CETESB para as áreas de lixão.

Palavras-chave: Contaminação, diagnóstico, elementos-traço.

ABSTRACT

FREIRE, Glécia Mesquita. **Chemical and physical characterization and trace elements concentration in soils from different ambients in Rio Grande do Norte.** 2011. 56f. Dissertation (Masters in Soil Science) - Federal Rural University of the semi-arid (UFERSA), Mossoró - RN, 2011.

The soils naturally have trace elements in varying concentrations, depending on the parental material which were formed, genesis processes, composition and proportion of the soil solid phase components, however the human activities can affect their concentration in the soil. The irrigation water, fertilizer application and use of pesticides can contribute to soil contamination with these elements, as well as sewage disposal and waste from industrial and residential. The problems caused by trace elements excess depend on the chemical forms and amount in which occur in soils. Although the soil total concentration not a good parameter for bioavailability predicting its determination aims at obtaining data on the accumulation of these elements over time mainly due agricultural practices. Recently the trace elements has raised interest because of the possibility of their to food chain transfer, since some agricultural inputs as lime and fertilizers used in agriculture be contamination source. In Rio Grande do Norte are few studies on the soils contaminated by trace elements. Thus, the work realized in 2010, evaluated the trace elements concentration in soil of the native forest (natural environment), agricultural and landfills or dumps in four Rio Grande do Norte cities and its correlation with the chemical and physical soil characteristics. For this purpose soil samples were collected before and after the rains period in three cities (Mossoró, Assú, Lajes and Natal) in three areas with different use. In each city and within the chosen environment three compost soil samples taken from depths of up to 20 cm, were analyzed for pH, Ca, Mg, Na, K and Al exchangeable, and P available. Were calculated the sum of bases (SB) and cation exchange capacity effective (CEC). In the physical characterization utilized the granulometry, bulk soil, particle density and calculated the soil total porosity (TP). The samples were analyzed for were cadmium (Cd), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) by 3051A method of the Environmental Protection Agency (USEPA). The quantification of the trace elements content was performed by atomic absorption spectroscopy (AAS) with air-acetylene flame. The results were analyzed using descriptive statistics, simple linear correlation and multivariate statistics (principal component analysis and factorial). In general the mean trace elements concentration in the soil followed the order: natural range < agricultural soil < dump and their mean concentrations in the areas of landfill were higher than the CETESB's benchmarks.

Keywords: Contamination, diagnostic, trace elements.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1 ELEMENTOS-TRAÇO.....	13
2.1.1 CÁDMIO.....	14
2.1.2 COBRE.....	15
2.1.3 MANGANÊS.....	16
2.1.4 NÍQUEL.....	16
2.1.5 CHUMBO.....	17
2.1.6 ZINCO.....	17
2.2 PRINCIPAIS FONTES DE ELEMENTOS-TRAÇO NO AMBIENTE.....	18
2.3 DINÂMICA DOS ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO.....	19
2.4 VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DO SOLO.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO.....	23
3.2 CLIMA E VEGETAÇÃO.....	24
3.3 GEOLOGIA.....	24
3.4 DESCRIÇÃO DOS SOLOS DO RN.....	25
3.5 ÁREAS DE ESTUDO E COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO	25
3.6 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE SOLOS.....	28
3.6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	28
3.6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	28
3.6.3 TEOR TOTAL DE ELEMENTOS-TRAÇO.....	29
3.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMBIENTES.....	31
4.1.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.....	31
4.1.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA.....	31
4.1.3 TESTE t.....	34
4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.....	35
4.2.1 ESTATÍSTICA DESCRITIVA.....	35
4.3 ELEMENTOS-TRAÇO.....	37
4.3.1 ESTATÍSTICA DESCRITIVA.....	37
4.3.2 TESTE t.....	40
4.3.3 CORRELAÇÃO ENTRE ELEMENTOS-TRAÇO E CARACTERÍSTICAS DO SOLO.....	41
4.3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	44

4. 3.5 CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS EM GRUPOS.....	45
5 CONCLUSÕES.....	48
6 REFERÊNCIAS	49

1. INTRODUÇÃO

O Semiárido nordestino particularmente o do estado do Rio Grande do Norte abrange grande diversidade de ordens de solos, se comparado às áreas úmidas desse Estado e também a outras regiões do País, variando de ordens com solos pouco a muito intemperizados (Embrapa, 1968). Essas variações nos tipos de solo, assim como nos materiais de origem dos mesmos implicam em diferentes condições para o acúmulo de elementos-traço no solo, pois segundo Fadigas (2002) e Camargo et al. (2001), os solos naturalmente possuem esses elementos em concentrações variadas, dependendo dos materiais de origem sobre os quais se formaram, dos processos de gênese e da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo. Outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físico-químicas dos solos também podem influenciar a concentração de elementos-traço no solo (LIMA, 2003).

Os elementos-traço podem estar presentes em águas superficiais e subsuperficiais, em solos e sedimentos, tanto em razão de processos naturais quanto devido à atividades antropogênicas. Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de elementos-traço em águas são o intemperismo de rochas e a lixiviação de elementos no perfil do solo, enquanto que as fontes antropogênicas estão associadas principalmente com as atividades de mineração (carvão e jazidas minerais), industriais, além da geração de efluentes municipais (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), assim como das atividades agrícolas (MENDES et al., 2010; FERNANDES et al., 2007; MIHALJEVIC et al., 2006).

Nas regiões agrícolas, o solo pode ser contaminado pelo acúmulo de elementos tóxicos provenientes dos fertilizantes químicos ou mesmo orgânico, como esterco de suínos, compostos orgânicos de lixo, resíduos orgânicos (como o lodo de esgoto ou lodo de caleiro), dos agrotóxicos e pelos resíduos transportados através das chuvas ácidas que os ventos trazem das áreas industriais.

O conhecimento das concentrações dos elementos-traço em diferentes tipos de solo, ambientes e épocas do ano permitem a obtenção de dados sobre o acúmulo destes elementos ao longo do tempo em função do uso do solo, principalmente de práticas agrícolas. Assim, esses resultados de pesquisa podem nortear novos trabalhos que objetivem definir valores de referência e de limite, na tentativa de evitar que as concentrações se tornem elevadas a ponto de causar risco potencial à saúde humana.

O cádmio (Cd) e o chumbo (Pb), por exemplo, são elementos que podem causar doenças que vão desde problemas intestinais até o câncer e a descalcificação óssea (Senesi, 1999). No corpo humano esses metais costumam se acumular no fígado e nos rins, causando problemas também nesses órgãos (Senesi, 1999). Dentro deste contexto o presente trabalho é justificável pela ampla

contribuição que trará para a sociedade potiguar, com relação a avaliação dos teores de elementos-traço nos solos sob ambientes naturais, cultivo agrícola e aterros ou lixões.

Diante do exposto, o presente estudo objetivou avaliar os teores de elementos-traço no solo sob mata nativa (ambiente natural), cultivo agrícola e aterros sanitários ou lixões em quatro cidades do Rio Grande do Norte e sua relação com as características químicas e físicas do solo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. ELEMENTOS-TRAÇO

O termo metal pesado refere-se a metais quimicamente reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los. Do ponto de vista químico, segundo Jordão (2000), a expressão metal pesado também é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos, ou seja, do meio ambiente. Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades para microorganismos, plantas e animais. Por exemplo, os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de elementos como cobalto (Co), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn) para a realização de funções vitais no organismo (Cortecci, 2007). Todavia, em concentrações elevadas, tornam-se perigosos, principalmente quando introduzidos na cadeia alimentar, acumulando-se em plantas, animais e seres humanos. A toxicidade dos metais pesados é variável e em ordem decrescente: Mercúrio (Hg) > Cádmio (Cd) > Níquel (Ni) > Chumbo (Pb) > Cromo (Cr) > Lítio (Li), porém o fato dos metais pesados não serem biodegradáveis, aliado a sua toxicidade ser controlada pelas suas propriedades físicas e químicas, faz com que estes se distingam de outros elementos tóxicos.

Já o termo elemento-traço tem sido usado para definir metais catiônicos e oxiânicos presentes em baixas concentrações (usualmente $< 1 \text{ g kg}^{-1}$) em solos e plantas, muito embora Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Titânio (Ti) os quais ocorrem em maiores concentrações na litosfera (principalmente em ecossistemas tropicais) também sejam definidos como elementos-traço por alguns autores (McBride, 1994; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Este termo tem sido preferido em publicações recentes que tratam desse assunto, em detrimento da expressão metal pesado, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química (GUILHERME et al., 2005).

Do total dos elementos constituintes da crosta terrestre 99% são os 10 elementos maiores: Oxigênio (O), Silício (Si), Al, Fe, Cálcio (Ca), Sódio (Na), Potássio (K), Magnésio (Mg), Ti e Fósforo (P). Os outros elementos da tabela periódica são chamados de elementos-traço e suas concentrações no ambiente, normalmente, não ultrapassam a 1.000 mg kg^{-1} , de fato a maioria apresenta-se, em média, concentração abaixo de 100 mg kg^{-1} . No entanto a concentração desses elementos pode ser de 0 a 100 mg kg^{-1} em resíduos sólidos urbanos e de 100 a $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ em resíduos de mineração, lodos de esgotos e outros tipos de resíduos industriais (TEIXEIRA, 2008).

O acúmulo desses elementos em solos agrícolas é um aspecto de grande preocupação quanto à segurança ambiental, uma vez que pode expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, pela disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da possibilidade de

transferência para a cadeia alimentar, por meio das próprias plantas, ou pela contaminação das águas de superfície e subsuperfície (SOARES et al., 2005).

Guilherme et al. (2005) cita que alguns elementos-traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico. Entretanto, mesmo aqueles essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos aos ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes de solo e água. Para elementos que possuem a característica intrínseca de causar danos, a redução da exposição é a única maneira efetiva de se diminuir o risco de contaminação ambiental e à saúde humana.

2.1.1 CÁDMIO (Cd)

O Cd é um metal relativamente raro, não tem nenhuma função biológica essencial, sendo considerado altamente tóxico para as plantas e animais (ATSDR, 2008a). Estudos efetuados com animais referem à ocorrência de câncer de pulmão como resultado da exposição a Cd, por via inalatória, enquanto a sua ingestão não se associou à ocorrência de tumores. Segundo a classificação da IARC, o cádmio é carcinogênico para o homem (grupo 1). Pequenas concentrações de Cd em alimentos podem causar efeitos significativos em longo prazo por causa de sua acumulação no corpo humano. O maior prejuízo à saúde humana parece ser devido a acumulação crônica no córtex renal, causando disfunção quando a concentração de Cd nestes tecidos excede $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ de matéria fresca (Oliver, 1997). O Cd é considerado cardiotóxico, causando alargamento dos músculos do coração e hipertensão (Nriagu, 1988; Edmunds; Smedley, 1996). Além de afetar o metabolismo do cálcio e da vitamina D, resultando na descalcificação dos ossos (World Health Organization, 1996), causa, também, problemas na reprodução. Este metal é retido na placenta (World Health Organization, 1996), restringindo a transferência de elementos como o Zn e o Cu, que são indispensáveis para o desenvolvimento mental do feto.

É encontrado na natureza quase sempre junto com o Zn em proporções que variam de 1:100 a 1:1000, na maioria dos minérios e solos, na qual seu mineral mais comum é a greenockita (CdS) que ocorre como uma camada sobre minerais de Zn, especialmente a esfalerita (ZnS), o carbonato de cádmio (CdCO_3) e o óxido de cádmio (CdO) que ocorrem recobrindo a calamina (CORRÊA, 2006).

Segundo Corrêa (2006) as concentrações de Cd nos solos em geral variam de $0,3$ a 1 mg kg^{-1} , com uma média de $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$. No entanto, Carvalho (2006) enfatiza que solos com teores de Cd acima de 3 mg kg^{-1} são considerados tóxicos, ou seja, contaminados e impróprios para o cultivo de espécies vegetais destinadas à alimentação.

Solos ricos em Zn ou Fe podem resultar em plantas com menores teores de Cd, porém a alimentação com produtos agrícolas ou hortícolas é a principal causa de contaminação da população humana por este elemento (VAHTER et al., 1996).

2.1.2 COBRE (Cu)

O Cu é um elemento-traço essencial para muitas formas de vida, entre elas, o ser humano, todavia a exposição a doses elevadas podem ser danosas à saúde (ATSDR, 2004). Em geral, a população é exposta ao Cu por meio da inalação, consumo de alimentos e água, contato dérmico com o ar, água, solo ou outros materiais contaminados. A ingestão de água contaminada é a principal fonte de Cu nos seres humanos. Além disso, as populações que moram próximas a fontes de emissão, tais como fundições e refinarias, e os trabalhadores destas e de outras indústrias também podem ser expostos a altos níveis de Cu por meio da inalação (ATSDR, 2004). Longos tempos de exposição à poeira contendo Cu podem irritar nariz, boca, olhos e causar dores de cabeças, tonturas, náusea e diarreia. A ingestão pode ocasionar náusea, vômito, dores de estômago e diarreia (ATSDR, 2004). Além disso, a ingestão intencional de grandes quantidades de Cu pode causar danos nos rins e fígado e causar a morte. O EPA não o classifica como carcinogênico por falta de estudos que comprovem esse efeito em seres humanos e animais (ATSDR, 2004).

No solo, o Cu é conhecido por ter baixa mobilidade e, conseqüentemente, baixa disponibilidade às plantas, principalmente tratando-se de solos com textura fina e alto teor de matéria orgânica. A conseqüência direta desse comportamento é que, mesmo em locais com teores relativamente altos de Cu, a baixa mobilidade desse elemento promove poucos sintomas de toxidez (HENRIQUES; LIDON, 1993).

O Cu ocorre no solo em diversos minerais distribuídos em vários grupos, onde os principais encontram-se nos sulfetos e óxidos-hidróxidos (Corrêa, 2006). Suas concentrações na superfície dos solos variam de 3 a 250 mg kg⁻¹ e a classe do solo é o fator determinante do metal encontrado (Zuliani, 2006). De acordo com Sparks (2003) o teor médio de Cu no solo é de 25 mg kg⁻¹. Carvalho (2006) trabalhando com feijoeiro (*phaseolus vulgaris* L.) cultivadas em solos tratados com metais pesados concluiu que as concentrações elevadas de Cu, na fase trocável do solo, causam efeitos tóxicos nos tecidos vegetais das plantas, porém tanto a deficiência quanto a toxidez de cobre ocasionam redução da taxa fotossintética. O mesmo autor relata que a dinâmica deste elemento no solo é complexa, sendo reconhecida por sua baixa mobilidade e, conseqüentemente,

baixa disponibilidade, ambas afetadas por inúmeros fatores, entre os quais as composições química, física, mineralógica, quantidade de matéria orgânica e o pH do solo.

2.1.3 MANGANÊS (Mn)

O Mn participa de vários processos fisiológicos, vegetais e animais. Nos vegetais é responsável pela respiração, sendo essencial para enzima oxidante lactase e para fisiologia animal em processos de formação de ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios (Thornton, 1995). A concentração de Mn no organismo humano tende a ser alta em tecidos ricos em mitocôndrias, onde trato respiratório é a principal via de introdução e absorção, porém quando absorvidos em excesso acumula-se no fígado e no sistema nervoso central (ATSDR, 2008b). A inalação de uma grande quantidade de pó ou gases contendo Mn pode causar irritação dos pulmões que poderia levar a pneumonia. Perda do desejo sexual e danificar o esperma também tem sido observado em homens expostos a níveis elevados desse elemento no ambiente de trabalho.. Manganismo tem sido encontrada em alguns trabalhadores expostos a concentrações de cerca de um milhão de vezes mais elevado do que as concentrações no ar consideradas normais (ATSDR, 2008b).

O Mn está presente em vários grupos de minerais (silicatos, óxidos, sulfatos, carbonatos, etc.), mas principalmente, em minerais silicáticos formadores de rochas. Suas concentrações nos solos em geral variam de 300 a 8.000 mg kg⁻¹, com uma média de 700 mg kg⁻¹ (Corrêa, 2006). Sintomas de deficiência de Mn comumente ocorrem em situações de cultivo em solos com baixa fertilidade natural, quando da utilização intensiva do solo, que levam a uma retirada crescente de micronutrientes, sem adequada reposição, e em casos em que ocorre uma supercalagem, ocasionando uma indisponibilização do nutriente (MASCARENHAS et al., 1996).

2.1.4 NÍQUEL (Ni)

O níquel ocorre normalmente em níveis muito baixos no meio ambiente, sendo o alimento é a principal fonte de exposição.. A exposição também se dá pelo ar, contato dérmico ingestão de água contaminada ou fumo. A exposição de recém-nascidos é através da transferência a partir de sangue da mãe para o sangue fetal. Da mesma forma, lactentes são expostos ao Ni através da transferência de níquel da mãe para o leite materno. No entanto, a concentração de níquel no leite

materno é semelhante ou menor do que a concentração de níquel em fórmulas infantis e leite de vaca (ATSDR, 2005).

É necessário ao organismo do homem e animais em pequenas quantidades, classificado como um elemento importante ao desenvolvimento do organismo vivo, quando encontradas em doses elevadas é considerado tóxico, podendo causar irritação gastrointestinal (náuseas, vômitos e diminuição do apetite), alterações neurológicas (dor de cabeça, vertigem), musculares, cardíacas e alergias (ATSDR, 2005).

As rochas ultramáficas são as que apresentam as maiores concentrações de Ni, em torno de 2.000 mg kg^{-1} e seus equivalentes metamórficos, seus minerais são facilmente mobilizados podendo co-precipitar com óxidos de Fe e Mn (Guilherme et al., 2005). Suas concentrações nos solos não contaminados variam de 7 a 60 mg kg^{-1} , com uma média de 25 mg kg^{-1} (CORRÊA, 2006).

Quando encontrados em excesso no solo, causam efeitos nocivos as plantas (Zuliani, 2006). Nas plantas os sintomas iniciais de toxicidade não são bem visíveis, porém nos estádios moderados e agudos apresentam clorose (LIU; WANG, 1993).

2.1.5 CHUMBO (Pb)

Não apresenta função vital ao organismo vivo, porém quando absorvido por via respiratória e cutânea, seu excesso no sistema nervoso, na medula óssea e nos rins são considerados órgãos críticos, interferindo nos processos genéticos ou cromossômicos, inibindo reparo de DNA e agindo como produtor de câncer (ASTDR, 2007).

Os minerais mais conhecidos são a galena, cerussita, anglesita e piromorfita. As concentrações naturais de Pb no solo variam de 10 a 20 mg kg^{-1} (Carvalho, 2006). O Pb permanece no ambiente por um longo período de tempo devido principalmente, à sua baixa solubilidade e à sua degradação pelos organismos do solo, graças à baixa mobilidade e solubilidade que permite a sua absorção pelas plantas de forma reduzida (MEDEIROS, 2005).

Quando as concentrações de Pb são muito elevadas, as plantas são afetadas, havendo uma relação bem próxima entre as concentrações de Pb nas plantas e no solo. Essas concentrações segundo Carvalho (2006) interferem na divisão celular e inibem a extensão do sistema radicular, mas, concentrações abaixo do nível considerado tóxico podem estimular o crescimento radicular.

2.1.6 ZINCO (Zn)

É um elemento químico essencial para os seres vivos, pois intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimulando a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico e cicatrização de ferimentos. Sua deficiência produz retardamento no crescimento, falta de apetite, diarreias, impotência sexual e também o aumento do tempo de cicatrização de ferimentos (ATSDR, 2008b).

No solo é encontrado na natureza, principalmente, em compostos junto com outros elementos, embora seu principal mineral seja a esfalerita (ZnS) (NASCIMENTO et al., 2002).

Hue (1995) verificou que o Zn, entre os elementos-traço, é o que apresenta maior potencial de lixiviação. Sua concentração nos solos não contaminados variam de 20 a 110 mg kg⁻¹ (Corrêa, 2006) e de acordo com Sparks (2003) o teor médio encontrado é de 60 mg kg⁻¹.

A disponibilidade de Zn para as plantas é diretamente relacionada à forma trocável no solo predominante em solução em pH abaixo de 6,0, mas acima desse valor, a concentração de Zn decresce acentuadamente (NASCIMENTO et al., 2002).

Segundo Zuliani (2006) grande quantidade de Zn entra no ambiente como resultado de atividades antropogênicas, como mineração, purificação de outros minérios, produção de aço, queima de carvão e de lixo.

2.2 PRINCIPAIS FONTES DE ELEMENTOS-TRAÇO NO AMBIENTE

Os elementos-traço podem estar presentes em águas superficiais e subsuperficiais, em solos e sedimentos tanto em razão de processos naturais quanto devido a atividades antropogênicas (Guilherme et al., 2005). Em processos naturais o que contribuem para o aparecimento de elementos-traço em águas são o intemperismo de rochas e a lixiviação de elementos no perfil do solo, enquanto que as fontes antropogênicas estão associadas principalmente com as atividades de mineração (carvão e jazidas minerais) e industriais, além da geração de efluentes municipais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Cinzas de queima de carvão e descarte de produtos comerciais são as principais fontes de elementos-traço em solos (Guilherme et al., 2005). O cultivo dos solos agrícolas tem proporcionado aumento considerável no teor de elementos-traço, pois alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura representam também uma possível fonte de contaminação. Embora menos importantes do ponto de vista quantitativo, esses insumos

(fertilizantes químicos e orgânicos, calcários, esterco e lodos de esgoto) podem se constituir em importantes fontes de poluição de solos e águas (Guilherme et al., 2005). A aplicação de esterco de origem animal, dependendo de sua origem, também pode conter elementos-traço provenientes, principalmente, dos aditivos usados na alimentação animal.

Uma vez no ambiente, os elementos-traço tendem a se acumular, provocando elevação constante de seus níveis. No solo, geralmente fixa-se na camada de 0-20 cm de profundidade, que é a mais utilizada para fins agrícola (MEDEIROS, 2005).

Segundo dados da PNSB – Pesquisa nacional de saneamento, somente 32,2% de todos os municípios destinam adequadamente seus resíduos sólidos, enquanto que, em 63,6% dos municípios, o lixo quando recolhido, é apenas transportado para os "lixões", que não possuem nenhum tipo de controle ou tratamento (IBGE, 2002). Diariamente toneladas de resíduos são depositadas nos corpos d'água e solos. Preocupa também a poluição atmosférica causada principalmente pelas emissões industriais. Tais fatores causam diversos impactos ambientais, como alterações nos ciclos biogeoquímicos dos elementos e na relação ecológica entre os seres vivos (MARTINS, 2005).

Os resíduos sólidos podem conter substâncias químicas com características tóxicas, dentre elas os elementos-traço presentes em diversos materiais provenientes de indústrias, funilarias, atividades agrícolas, laboratórios, hospitais e residências (Muñuz, 2002). O líquido gerado pela degradação dos resíduos sólidos urbanos (RSU) pode conter altas concentrações de elementos-traço, sólidos suspensos e compostos orgânicos originados da degradação de substâncias que são metabolizadas (Celere et al., 2007). A contaminação do solo ocorre por intermédio da infiltração do chorume, que é gerado pela passagem da água através do lixo em processo de decomposição. Não existe composição química definida para o chorume, pois ele é muito variável dependendo do tipo de matéria em decomposição no ambiente. O chorume possui elevada carga de poluentes orgânicos e inorgânicos e pode alcançar tanto as coleções hídricas superficiais, como infiltrar no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo sua qualidade e seu uso e influenciando negativamente a qualidade ambiental e a saúde da população (LEITE et al, 2004).

2.3 DINÂMICA DOS ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO

O conhecimento da dinâmica de elementos-traço nos solos possibilita a utilização de práticas preventivas e/ou mitigadoras mais eficientes de forma a gerenciar a disponibilidade destes elementos, distribuição no ambiente e transferência para a cadeia alimentar. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, a maioria dos elementos-traço não sofre degradação microbiana ou

química, e, por isso, as concentrações no solo persistem por um longo período após a sua entrada (Guo et al., 2006). O conhecimento das formas iônicas dos elementos-traço presentes na solução (especiação química) e sua reação com a superfície coloidal do solo são bons indicativos da mobilidade e toxicidade do elemento. A especiação de um elemento no solo é controlada pela atividade iônica da solução (concentração de outros íons), presença de íons e moléculas com os quais formam complexos (Alleoni et al., 2005), fase sólida contendo o elemento e em equilíbrio com a solução do solo, condição redox e pH do solo, sendo este último o fator que mais altera a especiação dos elementos-traço no solo.

Elementos-traço em solução existem na forma de íons livres (hidratados) ou em associação com íons ou moléculas, formando pares iônicos ou complexos, menos tóxicos que os primeiros (Guilherme et al., 2005). Os elementos-traço nas formas catiônicas e em complexos de sulfato, de modo geral, são importantes em solos ácidos, enquanto carbonato e complexos de borato são predominantes em ambientes alcalinos. Os estados de oxidação indicam as principais interações a que o elemento-traço está sujeito, afetando sua estabilidade, mobilidade e risco de contaminação do ambiente. A condição redox do solo também exerce grande influência no potencial de contaminação do solo. As formas reduzidas dos elementos-traço possuem maior mobilidade, ou seja, ocorre aumento na possibilidade de lixiviação do metal no solo e contaminação do ambiente (ALLOWAY, 1990; SPARKS, 2003).

A interação entre formas químicas dos elementos-traço presentes na solução do solo e a superfície de argilominerais e colóides orgânicos do solo, denominada adsorção, é o processo químico que mais altera a disponibilidade de elementos-traço no ambiente (Alloway, 1990). Este processo de elevada seletividade garante que concentrações de elementos-traço superiores a capacidade de troca catiônica sejam adsorvidos pelo solo. Os principais fatores que interferem neste processo são a concentração do elemento-traço na solução, competição com outros cátions, pH do solo e adsorção de ânions.

Em solos de regiões tropicais existem muitas dúvidas a respeito da mobilidade dos elementos-traço, justificadas, em parte, pela carência de estudos de longo prazo, agravados pela tendência de grande mobilidade desses elementos-traço, já que nessas regiões predominam solos altamente intemperizados sob regimes de temperatura e precipitações pluviais elevadas (OLIVEIRA et al., 2002).

2.4 VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DO SOLO

Os valores orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a condição de qualidade do solo e são utilizados como instrumentos para prevenção e controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação.

Utilizam-se várias terminologias para este termo, estabelecendo-se, geralmente, faixas de valores indicativos das diferentes condições dos elementos-traço nos solos. A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos: Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Intervenção (VI) (CONAMA, 2009), (Quadro 1).

Quadro 1 - Valores orientadores para solos.

Substância	Valores orientadores				
	Solos mg kg ⁻¹				
	Referência	Alerta	Intervenção		
			Agrícola APMax	Resid.	Industrial
Cd	E	1,3	3	8	20
Cu	E	60	200	400	600
Mn	E	-	-	-	-
Ni	E	30	70	100	130
Pb	E	72	180	300	900
Zn	E	300	450	1000	2000

FONTE: Adaptado de CONAMA 420-09 (2009).

*(E – A ser definido pelo estado).

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

Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração natural de determinadas substâncias no solo, definindo-o como limpo, sem que haja influência humana, muito conhecido como *background*. Considera-se como solo não contaminado aquele cujo teor seja igual ou inferior aos VRQs, para todos os elementos-traço.

Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. No caso deste valor ser alcançado será requerido o monitoramento e avaliação da causa deste alto teor, tornando-se determinante para extinção de possíveis fontes de contaminação na área, ou verificação da existência de teores naturais atípicos.

Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinadas substâncias no solo, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico.

Sua determinação é baseada em análise de risco, considerando a dose máxima aceitável absorvida pelo organismo receptor, segundo pesquisas desenvolvidas por diversos órgãos, dentre os quais, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), baseado na toxicologia do elemento-traço ou substância e nível de exposição dos indivíduos, mediante a aplicação de sistemas de modelagens. Uma vez observado um valor acima do VI serão necessárias ações específicas para o gerenciamento da contaminação de forma a remediar a área e reduzir o risco de poluição.

Um dos primeiros pontos a ser considerado na análise de risco é o conhecimento do perigo do elemento em questão, inerente às características químicas deste. Nesta etapa são realizados diversos ensaios para determinar os efeitos tóxicos e a dose máxima de exposição permitida por peso vivo do organismo, sendo consideradas as diversas vias de exposição (exposição cutânea, digestiva e respiratória) do elemento ou substância, baseadas, por exemplo, em cenários agrícola, residencial e industrial (CETESB, 2005).

O cenário agrícola apresenta prevenção mais criteriosa devido ao risco de introdução direta na alimentação humana ou indiretamente a partir da sua introdução na cadeia trófica. Este último processo, aliás, pode ser muito mais prejudicial, pois uma vez na cadeia trófica, muitos destes elementos podem ser biomagnificados, mediante o acúmulo nos tecidos animais, principalmente nas células lipídicas, fazendo com que os teores incorporados nos níveis mais elevados da cadeia, mediante a ingestão de alimento contaminado, sejam bastante elevados, muitas vezes superiores aos níveis tolerados pelos organismos consumidores (BIONDI, 2010).

São Paulo foi o primeiro Estado brasileiro a dispor de valores de referência de qualidade próprios para a avaliação dos graus de poluição do solo, o estudo foi desenvolvido pela CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Quadro 2).

Quadro 2 - Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo.

Valores orientadores					
Solos mg kg ⁻¹					
Substância	Referência	Alerta	Intervenção		
			Agrícola APMax	Resid.	Industrial
Cd	<0,5	3	10	15	40
Cu	35	60	100	500	700
Mn	-	-	-	-	-
Ni	13	30	50	200	300
Pb	17	100	200	350	1200
Zn	60	300	500	1000	1500

FONTE: Adaptado de CETESB (2005).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO

As coletas de solos para a quantificação dos elementos-traço foram realizadas nas cidades Natal, Lajes, Assu e Mossoró localizadas no Estado do Rio Grande do Norte. Dentro de cada cidade foram feitas a seleção das áreas levando-se em consideração três ambientes de utilização: sob vegetação natural, com uso agrícola e utilização para deposição de resíduos sólidos urbanos (lixão ou aterro sanitário).

O município de Natal está localizado a uma altitude de 30 m, longitude (S) 35°12'34", latitude (W) 05°47'42", Lajes a uma altitude 199 m, longitude (S) 36°14'41", latitude (W) 5°42'00", Assu a uma altitude 27 m, longitude (S) 36°54'31", latitude (W) 5°34'36" e Mossoró altitude 16 m, longitude (S) 37°20'39", latitude (W) 5°11'15" (APOLO, 2009).

3.2 CLIMA E VEGETAÇÃO

Segundo Carmo Filho et al. (1991), o Rio Grande do Norte apresenta uma temperatura média anual de 25,5 °C, sendo a máxima de 31,1 °C e a mínima de 21,1 °C. Possui predominantemente quatro tipos de clima: Árido, Semiárido, Sub-Úmido Seco e Úmido (Dern, 2005) (Figura 1). O clima predominante é o semiárido, exceto na costa litorânea oriental e em regiões de relevo mais elevado, onde a umidade é alta e as temperaturas médias são de 20 °C. No interior, as médias térmicas ficam em torno de 27 °C, com pequenas variações ao longo do ano e chuvas escassas, cujo volume não ultrapassa 800 mm ao ano (CARMO FILHO et al., 1991).

A vegetação predominante no Rio Grande do Norte é a caatinga, com uma vegetação xerofítica típica. Os solos são freqüentemente rasos e muito pedregosos. Também podemos observar outros tipos de vegetação no Rio Grande do Norte como mangue no litoral e faixa de floresta tropical.

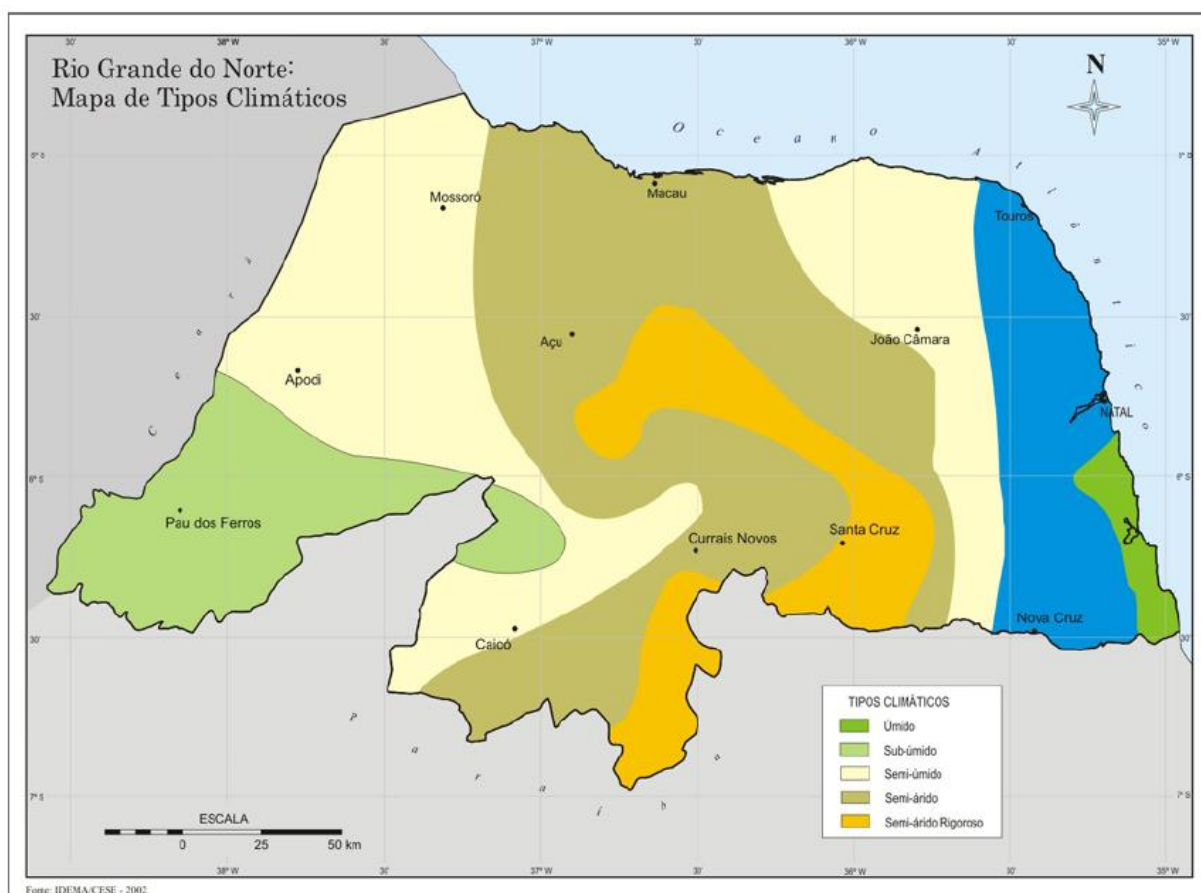


Figura 1 – Mapa de Tipos Climáticos do Estado do Rio Grande do Norte.

FONTE: IDEMA, 2005.

3.3 GEOLOGIA

As áreas escolhidas neste trabalho representa bem os tipos de formação geológica do estado do Rio Grande do Norte. Começando por Mossoró pode ser encontrado a Chapada do Apodi que é formado pelo calcário Jandaíra. Passando por Assu que ocorre o afloramento de arenitos da formação Açu. Na região central, no caso a cidade de Lajes, encontra-se o embasamento cristalino com a predominância do Granito-Gnaiss. Por fim temos a cidade de Natal onde predominam os materiais do Quaternário.

3.4 DESCRIÇÃO DOS SOLOS DO RN

A diversidade litológica, a variação no relevo e no regime de umidade do solo são os principais responsáveis pela variedade em classes de solos do Estado. Os principais solos encontrados (Figura 2) são:

1. Luvisolos (antigos Bruno Não Cálcicos) ocupam a parte centro sul do Estado; Latossolo Vermelho Amarelo estende-se por quase todo o litoral do Rio Grande do Norte;
2. Neossolos (antigas Areias Quartzosas, Regossolos, Solos Aluviais, Solos Litólicos) que ocupam também quase todo o litoral e a margem dos principais rios, são solos não hidromórficos e arenosos;
3. Planossolos (Soloncharks–Sálico, Solonetz–Solodizado), são solos rasos e devido à má drenagem apresentam limitações a agricultura, estão presentes em pequenas áreas do Estado;
4. Argissolos (Podzólico Vermelho-Amarelo) ocupam, principalmente, a região do Alto Oeste;
5. Cambissolo Eutrófico, característico de áreas de relevo plano a fortemente ondulado, sob a vegetação de caatinga hipo e hiperxerófila;
6. Solos de Mangue, presentes nas desembocaduras dos rios;
7. Chernossolos (Rendzinas), localizados na chapada do Apodí, são solos alcalinos rasos moderados a imperfeitamente drenados e derivam de calcários (IDEMA, 2005).

3.5 ÁREAS DE ESTUDO E COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO

Tabela 1 - Descrição geral da área de estudo com pontos de coletas, coordenadas geográficas, tipos de solo e uso das áreas de estudo. Mossoró, 2011.

Ponto de coletas	Coordenadas Geográficas	Tipos de Solos	Uso da área
Mossoró – Fazenda Santa Júlia	68°02'43"S 94°28'425"W	ARGISSOLO	Área Nativa
Mossoró – Fazenda Santa Júlia	68°02'43"S 94°28'425"W	ARGISSOLO	Área Cultivada
Mossoró	68°52'77"S 94°27'856"W	ARGISSOLO	Lixão
Assú – FLONA	72°80'10"S 93°82'994"W	NEOSSOLO FLUVICO	Área Nativa
Assú	73°17'75"S 93°90'580"W	NEOSSOLO FLUVICO	Área Cultivada – Manga

Assú	73°24'42"S 93°90'129"W	NEOSSOLO FLUVICO	Área Cultivada – Banana
Assú	73°17'93"S 93°88'149"W	NEOSSOLO FLUVICO	Área Cultivada – Uva
Assú	73°04'63"S 93°85'613"W	NEOSSOLO FLUVICO	Lixão
Lajes – Fazenda Gavião	80°39'94"S 93°67'226"W	NEOSSOLO LITÓLICO	Área Nativa
Lajes – Fazenda Gavião	80°40'50"S 93°67'336"W	NEOSSOLO LITÓLICO	Área Cultivada
Lajes	80°53'47"S 93°67'022"W	NEOSSOLO LITÓLICO	Lixão
Natal – EMPARN	25°23'59"S 93°44'418"W	NEOSSOLO QUARTIZARÊNICO	Área Nativa
Natal – EMPARN	25°25'63"S 93°44'277"W	NEOSSOLO QUARTIZARÊNICO	Área Cultivada
Natal – Parnamirim	25°72'34"S 93°44'792"W	NEOSSOLO QUARTIZARÊNICO	Lixão

As amostras das áreas cultivadas foram feitas em área sombreada pela copa, em canteiros e entre linhas na camada de 0-20 cm. Em Natal, as amostras de solo natural foram coletadas na Mata Atlântica e em solos cultivados na EMPARN (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte) nas quais as áreas cultivadas com coqueiro são destinadas para experimentos em pesquisas.

Em Lajes, a amostragem das áreas ambiente natural e cultivada foi realizada na fazenda Gavião, onde a produção de alface, pimentão e mamão é destinada para CEASA-RN (Centro de abastecimento do Rio Grande do Norte).

Nos ambientes natural e cultivado de Mossoró, as amostras foram obtidas da fazenda Santa Júlia, em solo agrícola a produção é destinadas à exportação de melão.

Por fim, na cidade de Assú, as coletas no ambiente natural foram realizadas na Floresta Natural de Assú (FLONA) e em áreas cultivadas com uva, manga e banana em fazendas distintas com produção destinada à comercialização.

Para caracterizar o ambiente dos lixões, nas cidades de Natal e Mossoró as coletas de solo foram realizadas nas áreas de aterros sanitários desativados. Nas cidades de Lajes e Assú as amostras foram coletadas em áreas de lixão a céu aberto de uso contínuo, localizados próximos à área urbana.

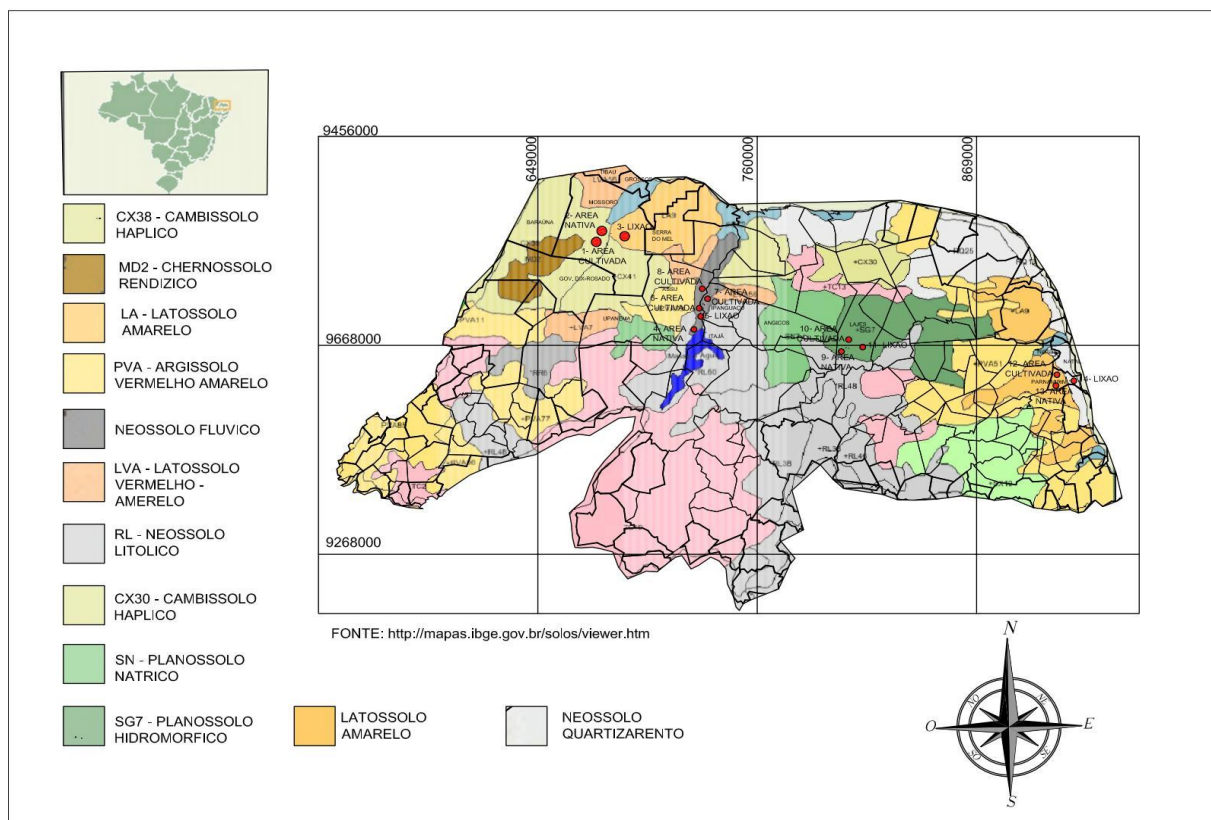


Figura 2 – Mapa de solos do estado do RN com a localização dos pontos de coleta.
Fonte: Adaptado de IBGE, 2009.

Para cada ambiente foram obtidas amostras compostas de solo, retiradas com auxílio de trado holandês, nas profundidades de 0-20 cm. Dentro de cada área selecionada, foram retiradas aleatoriamente três amostras de solo compostas por ambiente, na camada de 0-20 cm. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno devidamente identificados. Os locais de coleta foram georreferenciados com auxílio de GPS de navegação LEGEND Cx[®].

Depois de coletadas as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 50), obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). Depois foram quarteadas manualmente para obtenção de alíquotas representativas para as análises de caracterização dos solos e determinação dos metais pesados nos laboratórios de Química e Física do solo e de Poluição do solo da UFERSA, respectivamente.

3.6 METODOLOGIA DE ANÁLISES DE SOLO

3.6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As análises para caracterização química realizadas em todas as amostras foram: pH, teores de cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Al^{3+}) e fósforo disponível (P). Com base nos resultados analíticos calcularam-se a soma de bases ($\text{SB} = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}$) e a capacidade de troca de cátions efetiva ($\text{CTC}_e = \text{SB} + \text{Al}$).

O pH foi determinado em água, na relação solo: líquido 1:2,5 utilizando-se um potenciômetro de bancada.

O Ca^{2+} , o Mg^{2+} e o Al^{3+} foram extraídos utilizando-se uma solução de KCl 1 mol L^{-1} . O Ca e o Mg trocáveis foram determinados por titrimetria de complexação com EDTA, na presença dos indicadores metalocrômicos calcon para Ca e negro de eriocromo T para Ca + Mg, sendo o Mg obtido por diferença. A determinação de Al trocável foi por meio de titrimetria de neutralização, utilizando hidróxido de sódio na presença do indicador azul de bromotimol.

O P disponível foi extraído pela solução extratora Mehlich-1, também chamada de solução dupla ácida ou de Carolina do Norte (HCl 0,05 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1}) e determinado por espectrofotometria de absorção molecular, utilizando filtro vermelho de comprimento de onda 660 nm.

Os teores de K^+ e Na^+ foram determinadas, após extração pela solução de Mehlich-1, por fotometria de chama. Todas as análises foram realizadas em duplicata e de acordo com a metodologia descrita em EMBRAPA (1997).

3.6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As análises de caracterização física realizadas em todas as amostras foram: granulometria (areia grossa, areia fina, silte e argila), densidade do solo (D_s), densidade de partículas (D_p), calculando-se a porosidade total (PT).

A granulometria dos solos foi determinada pelo método da pipeta, com dispersão de 20 g de TFSA com hexametáfosfato de sódio 1 mol L^{-1} . As areias foram separadas em peneiras de malha 0,053 mm de diâmetro e fracionadas segundo a classificação granulométrica do Departamento de

Agricultura dos Estados Unidos (USDA). A argila foi separada por sedimentação, conforme a Lei de Stokes e o silte pela diferença do total menos argila e areia.

A densidade do solo foi determinada pelo método da proveta e a densidade de partículas pelo método do balão volumétrico. A porosidade total do solo foi calculada a partir dos dados de densidade. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Os procedimentos laboratoriais empregados foram descritos no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997).

3.6.3 TEOR TOTAL DE ELEMENTOS-TRAÇO

Para a determinação dos teores totais de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn foram adotados procedimentos de ataque ácido, com digestão em forno de microondas, marca CEM, modelo MDS 2000, conforme método SW-846 3051A da Environmental Protection Agency descrito por CAMPOS et al. (2005).

Para a realização da digestão no forno de microondas utilizou-se 0,5 g da amostra que foi digerida por 10 mL de HNO₃ concentrado. Após a adição do solo e ácido ao tubo de digestão, o material foi levado para o forno de microondas onde foi submetido à temperatura e tempo pré-determinados. A temperatura foi de 170° por 5 minutos e rampa (tempo necessário para o aumento da temperatura) de 15 minutos. A digestão foi feita a cada 24 amostras, com duplicatas. As leituras de todos os extratos obtidos da digestão foram determinadas por absorção atômica (EAA) modo chama, utilizando Ar-Acetileno. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação praticável (LQP) foram calculados a partir das seguintes expressões:

$$LD = 3 \sigma (tg)^{-1}$$

$$LQP = LD * FD$$

Onde: σ - desvio padrão de dez leituras do branco;

tg - inclinação da curva de calibração;

FD – fator de diluição das amostras após a digestão

Segundo Quináglia (2006) o limite de detecção (LD) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser detectada, mas não quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental, em um nível de confiança conhecido. Dessa forma, a IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda o valor de 3 como constante na formula para se obter o LD. Já, o limite de quantificação praticável (LQP) é definido como sendo a

menor quantidade de um analito que pode ser determinada quantitativamente, utilizando um determinado procedimento experimental com um nível aceitável de incerteza (Quadro 2).

Quadro 2 – Limites de detecção obtidos para os teores de elementos-traço (mg kg^{-1}).

Elementos	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn	Cu
LD	0,001	0,004	0,002	0,014	0,01	0,001	0,003
LQP	0,1	0,4	0,2	1,4	1,0	0,1	0,3

3.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os resultados analíticos foram avaliados por análises de correlação de Pearson e análise descritiva, considerando os parâmetros de posição, média e mediana, e de dispersão, valores mínimos e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação. Foram utilizados também modelos multivariados como análise fatorial por componentes principais. Para evitar interferência das unidades de medida nas análises de componentes principais a base de dados foi padronizada a fim de obter média zero e variância um, permitindo assim o uso de variáveis com unidades diferentes.

Na análise de componentes principais (ACP) os eixos fatoriais foram rotacionados pelo método Varimax e estabeleceu-se para este estudo o valor de 0,65 para cargas fatoriais significativas.

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do Programa Computacional Statistica 5.0 (STATSOFT, 1995).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AMBIENTES

4.1.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

4.1.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA

A caracterização química dos solos (Tabela 2), mostrou que as amostras coletadas nos três ambientes apresentavam características típicas de solos ácidos a alcalinos (ambiente natural), solos fortemente ácidos a fracamente ácidos (ambiente cultivado) e solos neutros a alcalinos (ambiente de lixão) com pH variando de 5,05 a 7,38; 4,69 a 7,56, e 6,84 a 8,45 respectivamente. A preponderância dos íons hidroxila sobre os íons hidrogênio na solução do solo caracteriza um solo alcalino (MORAES NETO, 2009).

Tabela 2 - Estatística descritiva para as características químicas de amostras de solo, coletadas na camada de 0-20 cm, em ambientes com diferentes tipos de uso, em quatro municípios do estado do RN, Mossoró-RN, 2011.

Parâmetros estatísticos	Características químicas							
	pH	P	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	CTC _e
	mg dm ⁻³		-----cmol _c dm ⁻³ -----					
Ambiente Natural								
Média	5,96	23,56	0,02	0,27	4,23	1,93	6,45	6,50
Desvio padrão	0,80	44,44	0,03	0,54	5,09	2,09	7,46	7,43
Mínimo	5,05	0,18	0,00	0,00	0,87	0,30	1,53	1,54
Máximo	7,38	124,25	0,08	1,59	12,88	6,05	18,80	18,80
CV(%)	13,41	188,62	151,08	198,26	120,31	108,28	115,53	114,27
Ambiente cultivado								
Média	6,18	32,48	0,47	0,23	3,68	1,62	6,00	6,05
Desvio padrão	0,93	42,73	0,40	0,12	2,29	1,14	3,42	3,41
Mínimo	4,69	0,64	0,01	0,05	1,60	0,65	3,11	3,11
Máximo	7,56	114,78	1,10	0,39	8,23	3,38	12,03	12,03
CV(%)	15,06	131,55	84,65	52,82	62,27	70,59	57,02	56,26
Lixão								
Média	7,85	80,02	0,75	1,36	7,68	1,60	11,39	11,39
Desvio padrão	0,54	116,72	0,48	1,23	2,13	1,39	4,34	4,34
Mínimo	6,84	0,15	0,08	0,08	4,28	0,08	4,80	4,80
Máximo	8,45	324,80	1,56	3,52	10,55	4,33	16,81	16,81
CV(%)	6,82	145,87	64,38	90,39	27,68	86,92	38,07	38,07

As condições de acidez no ambiente cultivado favorecem de certa forma a solubilização e mobilização de elementos-traço na solução do solo e como consequência a perda destes por lixiviação ou sua absorção pelas plantas, permitindo sua entrada na cadeia alimentar. Segundo Coelho (1973), uma das causas da acidez é o cultivo intensivo, pois as plantas retiram do solo os nutrientes essenciais de que necessitam para seu desenvolvimento e produção, e como as adubações são geralmente deficientes em cálcio e magnésio, o solo vai-se empobrecendo nas bases trocáveis, ficando em seu lugar íons de hidrogênio. Em solos com elevada acidez, grande parte do alumínio se torna solúvel sob a forma de cátions alumínio ou hidróxido de alumínio, que são adsorvidos – mesmo com preferência sobre o hidrogênio – pelas cargas permanentes dos colóides do solo (partículas minúsculas de materiais minerais e orgânicos, constituindo-se da parte mais reativa do solo). Nessa condição, o alumínio acha-se em equilíbrio com os íons alumínio na solução do solo. Esses últimos contribuem para a acidez do solo, pela sua tendência hidrolisante, onde nesta reação entre o alumínio e a água, liberam o hidrogênio (H^+). Os íons hidrogênio, assim liberados, possibilitam um valor de pH muito baixo na solução do solo e constituem a maior fonte de hidrogênio, na maioria dos solos ácidos.

Segundo Kiehl (1979), a alcalinidade ocorre quando, a pluviosidade é baixa e acumulam-se sais de cálcio, magnésio, potássio e carbonato de sódio, saturando o complexo coloidal. Para Brady (1989), o solo é alcalino, algumas vezes de maneira pronunciada, especialmente quando existe carbonato de sódio, não é raro o pH atingir 9 ou mesmo 10. Solos alcalinos são, naturalmente, característicos da maioria das regiões áridas e semiáridas. Segundo Kiehl (1979), a alcalinidade ocorre quando a maior parte das cargas negativas dependentes do pH estão saturadas por bases, as quais desaloçam o hidrogênio, que passará para a solução do solo. As bases predominarão na solução do solo.

Os solos que apresentam reação de neutra para alcalina não estão mais dominados pelos íons hidrogênio ou alumínio. Os locais permanentes de permuta de cargas encontram-se ocupados primordialmente por bases permutáveis, em que tanto os íons hidrogênio como os íons hidróxido de alumínio foram substituídos, na sua maioria. Nessa condição de solos neutros e alcalinos, maior fração das cargas dependentes do pH tornou-se disponível para permuta catiônica, e o consequente hidrogênio liberado se desloca para a solução do solo e reage com íons OH^- , para formar água. Seu lugar no complexo permutável é ocupado por cálcio, magnésio e outras bases.

Referência especial deve ser mencionada quanto à redução da toxidez de certos elementos-traço, como chumbo, zinco, cádmio e níquel, encontrados nos despejos de esgotos de cidades industriais, dos quais crescentes quantidades estão sendo adicionadas aos solos. Em geral, esses elementos são menos solúveis sob condições alcalinas do que ácidas. Isso significa que apresentam menor aptidão para serem absorvidos pelos vegetais, quando o pH do solo é igual a 7 ou superior.

Nota-se que os valores de P variaram entre mínimos (0,15 e 0,64 mg dm⁻¹) e máximos (114,78 e 324,80 mg dm⁻¹), houve grande variação entre eles, destacando-se o valor máximo do Lixão (324,80 mg dm⁻¹). Os valores de K oscilaram entre 0 (ND) e 1,56 mg dm⁻³, enquanto a faixa de variação do Ca ficou entre 0,87 e 10,55 cmol_c dm⁻³. Em média, o teor de Mg no solo oscilou entre 0,08 e 6,05 g kg⁻¹ (Tabela 2). Essa variação é função da variabilidade dos solos e do uso nas áreas.

Uma grande amplitude de variação observada foi para os teores de bases trocáveis (Ca, Mg, Na e K) (Tabela 2). De acordo com Souza et al.; (1998); Salviano et al.; (1998), Oliveira (2000) e Silva (2001), esta variação pode ser explicada em função da diversidade dos materiais de origem dos solos. Por outro lado os valores do potássio (K) identificam possível efeito do homem ou ainda de agricultura praticada no local.

A CTC efetiva (CTC_e), capacidade de troca de cátions ao pH natural do solo, mostrou-se bem diferenciada no ambiente de Lixão, o qual apresentou os maiores valores médios em relação aos demais ambientes (Tabela 3). Esse comportamento diferenciado deve-se, principalmente, aos altos teores de carbono orgânico, proveniente da decomposição de lixo orgânico, assim como do teor de argila do local. A Soma de bases (SB), obteve valores idênticos aos da CTC_e, confirmando o que foi dito anteriormente.

Segundo Landim (2003), o coeficiente de variação (CV) fornece uma medida relativa da precisão do experimento, sendo bastante útil na avaliação da dispersão dos dados. Portanto, os CV foram classificados segundo os critérios estabelecidos por Warrick & Nielsen (1980). Sendo assim, apresentou baixa variabilidade para o pH e moderada a alta para os demais atributos. A presença de elevados CVs pode demonstrar grandes alterações provocadas pelo material de origem, assim como por fatores externos como clima e temperatura no que diz respeito aos ambientes naturais; pelo manejo do solo como na adubação, em calagens sucessivas e irregulares e, bem como, o local de amostragem, para os ambientes cultivados e a existência de materiais de composição muito variada, provindos do lixo urbano orgânico e inorgânico, para os ambientes de lixão. Os atributos que apresentaram os maiores CV têm uma grande amplitude entre o valor mínimo e o máximo, com uma relação em torno de 10 vezes.

O Na apresentou o maior CV (198,26 mg dm⁻³), ao contrário do Ca, que obteve menor valor (27,68 cmol_c dm⁻³). Isso é claramente confirmado com os maiores valores de máximo obtidos pelo Na.

Tabela 3. Médias das características químicas das amostras de solo coletadas, nas camadas de 0-20 cm de profundidade, antes e após o período de chuvas, em quatro cidades e três tipos de ambiente. Mossoró-RN, 2011.

Ambientes	pH H ₂ O	P	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K	Na	SB	CTC _e
		mg dm ⁻³	-----cmol _c dm ⁻³ -----					
Ambiente Natural								
Mossoró ⁽¹⁾	5,48	2,70	0,87	1,08	0,001	0,02	1,97	1,97
Assú ⁽¹⁾	6,40	4,88	2,72	0,52	0,01	0,02	3,27	3,27
Lajes ⁽¹⁾	7,38	1,20	12,88	4,32	0,003	1,59	18,80	18,80
Natal ⁽¹⁾	5,05	1,93	1,17	0,70	0,01	0,03	1,91	1,91
Mossoró ⁽²⁾	6,22	0,53	1,15	0,30	0,08	0,002	1,53	1,54
Assú ⁽²⁾	6,50	52,80	1,85	1,57	0,001	0,25	3,67	3,93
Lajes ⁽²⁾	5,50	24,25	11,93	6,05	0,002	0,17	18,15	18,15
Natal ⁽²⁾	5,16	0,18	1,25	0,93	0,05	0,11	2,34	2,46
Ambiente Cultivado								
Mossoró ⁽¹⁾	6,36	5,80	2,91	0,82	0,02	0,27	4,01	4,01
Assú ⁽¹⁾	6,70	78,03	3,13	0,84	0,20	0,08	4,25	4,25
Lajes ⁽¹⁾	7,56	14,78	8,23	3,19	0,29	0,32	12,03	12,03
Natal ⁽¹⁾	6,05	19,53	2,36	0,65	0,05	0,06	3,11	3,11
Mossoró ⁽²⁾	5,93	0,98	1,67	0,72	1,10	0,34	3,82	3,88
Assú ⁽²⁾	4,69	0,64	1,60	1,15	0,76	0,16	3,67	3,83
Lajes ⁽²⁾	6,94	0,81	5,93	3,38	0,84	0,27	10,42	10,42
Natal ⁽²⁾	5,19	39,29	3,63	2,19	0,50	0,39	6,70	6,88
Lixão								
Mossoró ⁽¹⁾	8,45	32,33	8,22	0,08	0,34	0,60	9,24	9,24
Assú ⁽¹⁾	8,13	34,80	7,63	2,18	0,83	2,70	13,34	13,34
Lajes ⁽¹⁾	8,16	50,52	8,58	4,33	0,39	3,52	16,81	16,81
Natal ⁽¹⁾	7,98	30,58	4,28	0,33	0,08	0,11	4,80	4,80
Mossoró ⁽²⁾	8,20	0,26	8,62	1,42	0,83	1,62	12,48	12,48
Assú ⁽²⁾	7,30	0,86	8,80	1,77	1,23	0,83	12,62	12,62
Lajes ⁽²⁾	7,75	0,66	10,55	2,22	1,56	1,43	15,75	15,75
Natal ⁽²⁾	6,84	0,15	4,75	0,45	0,77	0,08	6,05	6,05

⁽¹⁾ Dados referentes à 1ª Coleta

⁽²⁾ Dados referentes à 2ª Coleta

4.1.3 TEST t

O período de coletas não influenciou estatisticamente nenhuma das características químicas do solo avaliadas no ambiente natural, embora o P tenha apresentado uma grande diferença nos teores observados entre as duas épocas de coleta (Tabela 4).

No ambiente cultivado somente os teores de K trocável no solo apresentaram diferenças significativas entre os períodos de coletas (Tabela 4), devendo este fato está relacionado com a adição de fertilizantes ao solo durante o cultivo das áreas.

No ambiente de lixão os teores de P e K no solo apresentaram diferenças significativas quanto a época de coleta (Tabela 4). Os teores de P no solo reduziram na segunda coleta, enquanto os

teores de K foram mais elevados que podem estar relacionado a grande deposição de sólidos urbanos feitos constantemente nos lixões.

Tabela 4. Comparação entre as médias das características químicas do solo em função da época de coleta para os três tipos de ambientes estudados.

Variáveis	Média Coleta 1	Média Coleta 2	t-value	P
Ambiente Natural				
pH	6,08	5,85	0,39	0,71
P	2,68	44,44	-1,42	0,21
K	2,07	12,60	-1,45	0,19
Na	95,32	30,04	0,72	0,50
Ca ²⁺	4,41	4,05	0,09	0,93
Mg ²⁺	1,66	2,21	-0,35	0,74
Ambiente Cultivado				
pH	6,66	5,69	1,67	0,15
P	54,54	10,43	1,62	0,16
K	54,54	311,39	-4,69	0,00
Na	41,20	65,86	-1,29	0,24
Ca ²⁺	4,16	3,21	0,56	0,59
Mg ²⁺	1,38	1,86	-0,57	0,59
Lixão				
pH	8,18	7,52	2,13	0,08
P	159,56	0,48	2,61	0,04
K	159,56	427,34	-2,84	0,03
Na	398,03	227,73	0,83	0,44
Ca ²⁺	7,18	8,18	-0,64	0,55
Mg ²⁺	1,73	1,46	0,25	0,81

4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

4.2.1 ESTATÍSTICA DESCRITIVA

A caracterização física dos solos para os três ambientes avaliados pode ser observado na tabela 5.

Tabela 5. Estatística descritiva para as características físicas de amostras de solo, coletadas na camada de 0-20 cm, em ambientes com diferentes tipos de uso, em quatro municípios do estado do RN, Mossoró-RN, 2011.

Parâmetros estatísticos	AG	AF	AT	Silte	Argila	Ds	Dp	PT
	-----kg kg ⁻¹ -----					-----kg dm ⁻³ -----		%
Ambiente Natural								
Média	0,52	0,26	0,79	0,07	0,14	1,29	2,62	50,59
Desvio padrão	0,13	0,05	0,14	0,07	0,09	0,06	0,03	2,56

Mínimo	0,36	0,21	0,62	0,02	0,00	1,23	2,58	45,83
Máximo	0,76	0,36	0,97	0,19	0,26	1,41	2,66	53,71
CV(%)	25,10	20,74	17,93	90,85	68,39	4,79	1,11	5,05
Ambiente cultivado								
Média	0,49	0,28	0,77	0,11	0,13	1,47	2,61	54,48
Desvio padrão	0,08	0,07	0,09	0,04	0,06	0,29	0,02	5,78
Mínimo	0,41	0,19	0,66	0,06	0,00	1,09	2,59	48,13
Máximo	0,64	0,45	0,91	0,16	0,20	1,82	2,65	66,40
CV(%)	16,00	26,64	11,82	33,38	51,29	19,79	0,90	10,62
Lixão								
Média	0,53	0,23	0,76	0,15	0,09	1,33	2,56	54,89
Desvio padrão	0,11	0,05	0,12	0,07	0,06	0,19	0,05	5,72
Mínimo	0,36	0,14	0,63	0,07	0,00	1,15	2,51	50,45
Máximo	0,70	0,28	0,91	0,23	0,16	1,60	2,65	68,28
CV(%)	20,56	20,45	15,70	44,80	68,02	13,98	2,05	10,41

A variabilidade do solo, medida por meio do coeficiente de variação (CV), expressa a precisão de um experimento, sendo bastante útil na avaliação da dispersão dos dados, segundo Landim (2003).

Em relação ao coeficiente de variação (CV), verificou-se que os teores de silte, argila, areia fina e grossa se destacaram nos três ambientes. Onde o silte obteve maior valor de CV no ambiente natural com (90,85%) e argila nos ambientes cultivados e de lixão com (51,29 e 68,02%) respectivamente, (Tabela 5).

Observou-se que a porosidade total (PT) apresentou maiores médias, assim como maiores valores de mínimos e máximos em relação aos ambientes.

No ambiente natural (Tabela 5), foram verificados CV baixos para a porosidade total do solo (LIMA et al., 2007a), com CV de 5,05% e médios para a Ds, com 4,79% (SIQUEIRA; VIEIRA, 2005), respectivamente, resultados semelhantes aos encontrados por Cruz et al. (2007), para a densidade do solo. Estes valores médios de CV indicam que a área em estudo se encontrava mais uniforme para estes atributos, observada tanto pelo valor médio quanto pela proximidade dos coeficientes.

A Dp sofreu alteração para os ambientes cultivados e lixão, obtendo valores inferiores ao do ambiente natural. Fator que pode estar ligado ao tipo de interferência antrópica sofrida através de manejo cultural, assim como pelo depósito de sólidos urbanos no local, para os ambientes cultivados e de lixão respectivamente.

Pelos resultados obtidos, pôde-se observar que os atributos físicos do solo variaram entre os ambientes, observando que os ambientes cultivados e lixão sofrem maior alteração.

De forma contrária existe a argila que influencia na retenção de metais no solo, segundo (Alleoni et al., 2005; Guilherme et al., 2005). As cidades apresentaram variações de granulometria, o que ressalta a diferença de comportamento dos metais nos três ambientes, em média as características texturais dos ambientes foram de franco-arenosa a franco-argilo-arenosa.

4.3 ELEMENTOS- TRAÇO

4.3.1 ESTATÍSTICA DESCRITIVA

Aplicou-se a análise descritiva levando-se em consideração os três ambientes e as duas épocas em estudadas, utilizando-se os elementos-traço como variáveis (Tabela 6).

Tabela 6 - Estatística descritiva para os teores de elementos-traço em amostras de solo, coletadas na camada de 0-20 cm, em ambientes com diferentes tipos de uso, em quatro municípios do estado do RN, Mossoró-RN, 2011.

Parâmetros estatísticos	Ni	Cu	Mn	Pb	Cd	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----					
Ambiente Natural						
Média	8,38	1,65	63,84	17,78	1,21	6,77
Desvio padrão	12,00	4,19	62,47	27,04	3,41	7,47
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Máximo	34,06	12,00	159,92	62,12	9,66	20,46
CV (%)	143,15	254,72	97,84	152,10	282,84	110,41
Ambiente Cultivado						
Média	6,52	3,19	103,26	30,53	1,49	13,11
Desvio padrão	4,15	3,28	139,84	20,26	1,86	13,05
Mínimo	1,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Máximo	13,93	7,45	371,20	52,83	5,38	32,57
CV (%)	63,74	102,72	135,42	66,38	124,84	99,52
Lixão						
Média	13,64	37,45	120,37	55,36	2,53	141,58
Desvio padrão	8,48	56,68	103,47	22,82	2,97	113,30
Mínimo	5,33	0,00	0,00	29,96	0,00	8,03
Máximo	27,08	168,56	316,00	89,95	8,75	303,57
CV (%)	62,13	151,32	85,96	41,22	117,24	80,02

Os teores médios de Ni observados foram de 8,38, 6,52 e 13,64 mg kg⁻¹, tendo apenas neste último ambiente superado o valor de referência estipulado pela CETESB (2005), que é de 13,00 mg

kg⁻¹. Todavia, em todos os ambientes observou-se que os teores máximos desse elemento foram superiores ao valor de referência (Tabela 6).

Observa-se que o valor máximo obtido é mais do dobro do valor de referência, o que leva a crer que neste período avaliado alguns ambientes apresentem solos com algumas zonas de toxicidade em relação ao Ni, podendo este fato estar associado tanto ao material originário e ainda, devido à aplicação de resíduos de origem animal, como estrume.

Apenas na área do lixão os teores de Cu foram superiores ao valor referência para este elemento (35,00 mg kg⁻¹) de acordo com a CETESB (2005). Nessas áreas a presença deste elemento no solo pode estar associado a sua presença em materiais condutores de eletricidade (fios e cabos), e em ligas metálicas como latão e bronze, material muito comum em lixões.

O teor de Mn alcançou valores máximos de variou entre 159,92, 371,20, e 316,00 mg kg⁻¹, com valores médios de 63,84, 103,26 e 120,37 mg kg⁻¹ para a área natural, cultivada e lixão, respectivamente. De acordo com a CETESB (2005) ainda não foi estabelecido um valor de referência para esse elemento no solo.

Verificou-se ainda que em todos os ambientes os teores médios de Pb observados encontram-se acima do valor de referência, que é de 17,00 mg kg⁻¹, (Tabela 6), com teores médios de 17,78, 30,53 e 55,36 mg kg⁻¹ para os ambientes natural, cultivado e de lixão, respectivamente. Apenas na área de lixão os teores máximos encontrados atingem o valor de prevenção (72 mg kg⁻¹). A presença de teores elevados deste elemento nos diferentes ambientes pode ser justificada pela aplicação de produtos fitossanitários, corretivos e fertilizantes nas culturas, ou ainda pela presença de resíduos industriais ou urbanos, que pudessem levar à acumulação deste no solo.

No que diz respeito ao Cd, observaram-se teores médios de 1,21, 1,49 e 2,53 mg kg⁻¹ para as os ambientes natural, cultivado e de lixão, respectivamente. Esses teores apresentam-se acima do valor de referência (<0,50 mg kg⁻¹) em todas as áreas, mas apenas na área de cultivo e de lixão ultrapassam os valores de prevenção definidos pela CETESB (2005) para este elemento, sendo por isso, preocupantes os valores máximos obtidos. A fonte deste elemento pode ser devida ao sucessivo uso de fertilizantes fosfatados e a deposição de materiais como pilhas e baterias no lixo comum. O teor médio de cádmio na crosta terrestre é de aproximadamente 0,15 mg kg⁻¹ (Bowen, 1979; Heinrichs et al., 1980) e nos solos, a média é de 0,06 mg kg⁻¹ (EPA, 1992). Ross (1994) verificou que a disponibilidade deste elemento é maior para os solos que tenham sua origem associada às rochas máficas, e restrita para os solos originados de gnaisse e arenito + sedimentos do Terciário.

Observa-se que o teor de Zn só apresentou teores acima do valor de referência, que é de 60,00 mg kg⁻¹, nas áreas utilizadas para deposição de resíduos sólidos urbanos, com teores médio e máximo de 141,58 e 303,57 mg kg⁻¹, sendo este último superior ao valor de prevenção. A presença de teores elevados deste elemento deve-se a acumulação de elevadas concentrações de material

orgânico, muitas vezes contaminado com Zn, mas também devido à sua litologia, devido à presença de minerais metálicos.

Pelos valores mínimos verificados, em sua maioria zero, pode-se concluir que esses elementos não existiam ou existiam em quantidades muito inferiores, que o método utilizado para análise dos mesmos não foi capaz de detectá-los.

Os estudos químicos do solo avaliam a distribuição dos elementos e os processos que governam os fluxos entre diferentes compartimentos terrestres. Na ciência do solo estes estudos são direcionados para avaliação dos fatores controladores distribuição, mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados oriundos de fontes naturais e antrópicas. Padrões de variabilidade natural dos elementos-traço em diferentes escalas (da paisagem à estrutura do solo) tornam-se um ponto de partida interessante para os estudos geoquímicos e para o entendimento da diferença entre a concentração natural e efeitos de origem antrópica dos elementos-traço (Burak, 2008). Pelo estudo dos fatores formadores do solo que influenciam a distribuição dos elementos-traço, consegue-se em geral, separar tal variabilidade natural, uma vez que os fluxos e as distribuições desses metais desde o material de origem até o solo estarão atrelados a processos pedogenéticos e geomorfológicos.

Os solos de abrangência das áreas estudadas dentro do Rio Grande do Norte desenvolveram-se em Mossoró sobre a Chapada do Apodi que é formado pelo calcário Jandaíra, passando por Assú que ocorre o afloramento de arenitos da formação Açu. Na região central, no caso a cidade de Lajes, pelo embasamento Cristalino com a predominância do Granito-Gnaiss e na cidade de Natal pelos materiais do período Quaternário.

Em Mossoró os solos encontrados foram Argissolos e Latossolos, em Assú foram Latossolos e Neossolos fúlvicos, em Lajes foram Neossolos líticos e regossólicos e em Natal encontramos os Neossolos quartizarênicos.

A ocorrência natural de elementos-traço em solos depende principalmente do material de origem sobre o qual o solo se formou dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. Também outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físico-químicas dos solos podem influenciar sua concentração em elementos-traço (LIMA, 2003).

Os Calcários da Formação Jandaíra representam um depósito de mar raso e quente com sedimentação durante o Turoniano (93 a 89 milhões de anos atrás). Já os arenitos e argilitos da Formação Açu representam depósitos fluviais (rios) que depositaram essas areias e argilas durante o Albiano (112 a 99 milhões de anos atrás). O embasamento Cristalino é constituído de variados gnaisses, rocha de origem metamórfica, resultante da deformação de sedimentos arcósicos ou de granitos. Sua composição é de diversos minerais, como feldspato potássico, plagioclásio, e ainda quartzo e biotita, sendo por isso considerada essencialmente quartzofeldspática.

Tabela 7. Médias dos teores totais de elementos-traço (mg kg^{-1}) nas quatro cidades estudadas. Mossoró/RN, 2011.

Cidades	Ni	Cu	Mn	Pb	Cd	Zn
----- mg kg^{-1} -----						
Mossoró	9,45	14,91	100,15	35,42	0,75	73,53
Assú	14,38	4,00	122,38	44,27	2,28	43,54
Lajes	5,23	36,06	145,68	21,26	0,89	78,96
Natal	9,00	1,42	15,10	37,28	3,05	19,24

A constituição predominante do solo também deve influenciar a presença de um ou outro elemento em maior ou menor intensidade, intimamente associado ao material de origem e aos processos de formação do solo (Ross, 1994). Isso explica o fato do Mn ter apresentado a maior média entre os teores de elementos-traço, $145,68 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$, ao contrário do Cd com a menor média, $2,28 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$ (Tabela 7).

Variações nos teores de elementos-traço entre solos de classes diferentes e também entre solos pertencentes a uma mesma classe foram observadas por Amaral Sobrinho et al. (1997) e por Fadigas et al. (2006). Segundo esses autores isso se deve, principalmente, as variações nas propriedades químicas e físicas dos mesmos.

4.3.2 TESTE t

As amostras de elementos-traço foram avaliadas independentemente por meio do teste-t, para as duas épocas de coleta, levando em consideração os três ambientes estudados, natural, cultivado e de lixão (Tabela 8). O teste-t é uma comparação entre duas médias, é usada quando não se conhece a variância da população ou quando se quer comparar duas amostras.

Tabela 8. Comparação das médias dos teores de elementos-traço no solo em três diferentes ambientes nas duas épocas de coleta. Mossoró/RN, 2011.

Metais	Média Coleta 1	Média Coleta 2	t-value	P
Ambiente Natural				
Ni	10,55	6,21	0,73	0,47
Cu	0,00	3,29	-1,67	0,12
Mn	100,07	27,62	2,70	0,00
Pb	35,56	0,00	3,69	0,00
Cd	2,41	0,00	1,53	0,15
Zn	3,61	9,93	-1,75	0,10
Ambiente Cultivado				
Ni	6,49	6,54	-0,02	1,00

Cu	1,89	4,48	-1,66	0,12
Mn	189,27	17,25	3,25	0,00
Pb	33,54	27,52	0,59	0,56
Cd	1,35	1,63	-0,31	0,76
Zn	11,73	14,49	-0,39	0,69
Ambiente Lixão				
Ni	18,37	8,92	1,67	0,12
Cu	54,82	20,08	1,24	0,23
Mn	156,92	83,81	1,48	0,16
Pb	53,60	57,13	-0,31	0,76
Cd	2,19	2,88	-0,47	0,65
Zn	158,50	124,65	0,59	0,56

*O grupo 1 refere-se a primeira coleta e o grupo dois a segunda coleta.

Nos solos utilizados para deposição de lixo não houve diferenças estatísticas significativas, ou seja, o período de coleta não interferiu nos resultados (Tabela 8). O Zn obteve as maiores médias e Cd as menores médias dos grupos.

No entanto observou-se uma tendência a redução dos teores, exceto para o Cd e o Pb.

4.3.3 CORRELAÇÃO ENTRE ELEMENTOS-TRAÇO E AS CARACTERÍSTICAS DO SOLO

Assim como o Fadigas et al. (2006), os estudos de correlações simples e de análise por componentes principais (ACP) foram aplicados para amostras de solo de duas épocas de coleta e em três ambientes para verificar as correlações entre as variáveis de estudo. A correlação de Pearson ($p \leq 0,05$) foi aplicada para 19 variáveis em um conjunto de 24 amostras de solos. Os coeficientes de correlação entre os teores de metais pesados (Ni, Cu, Mn, Pb, Cd e Zn) e os atributos químicos do solo (pH, K, Na, Ca, Mg, SB e CTC_e) e físicos (areia, silte, argila, densidade do solo, densidade real e porosidade total) são apresentados nas Tabelas 9 e 10.

As correlações entre K⁺, Mg²⁺, areia, silte, argila, porosidade total e os elementos-traços não foram significativas.

Tabela 9. Coeficientes de correlação linear simples (r) entre os teores totais de metais pesados e as características químicas do solo

Metais	pH	P	K	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	CTC _e
Ni	0,49*	0,16	-0,11	0,27	0,63*	0,35	0,54*	0,12
Cu	0,42*	0,77*	0,31	0,51*	0,29	0,03	0,31	0,51*
Mn	0,49*	0,42*	-0,08	0,23	0,36	0,10	0,30	0,11
Pb	0,50*	0,05	0,22	0,55*	0,41*	0,20	0,43*	0,49*

Cd	0,27	-0,29	0,02	0,09	0,32	0,08	0,25	0,07
Zn	0,62*	0,59*	0,38	0,75*	0,43*	0,11	0,47*	0,71*

*Significativo a 5% de probabilidade.

O pH correlacionou-se positivamente com os teores de todos os elementos-traço determinados, exceto com o Cd, porém com coeficientes relativamente baixos (Tabela 9). As reações do solo são responsáveis pela regulação do comportamento dos metais, assim como muitos outros processos no solo. Alterações no pH poderão afetar as propriedades dos argilominerais 1:1 (carga gerada por protonação e desprotonação da superfície), dos oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e dos componentes orgânicos, pois todos apresentam cargas dependentes do pH, que determina a reação dos seus grupos funcionais de superfície, que originarão as cargas positivas ou negativas responsáveis pela adsorção e dessorção no solo (LAIR et al., 2007).

O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}), sendo estes mais móveis em condições de pH baixo, ou seja, em ambiente de maior acidez, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes, especialmente os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Rieuwerts et al., 2006). Por outro lado, condições de pH acima de seis favorecem a dissociação de H^+ de grupos OH da matéria orgânica e dos óxidos de Fe e Al, aumentando a adsorção dos metais e posterior precipitação (Oliveira et al., 2002), reduzindo a sua biodisponibilidade. Todavia, embora haja uma relação entre o pH do solo e as frações solúveis e disponíveis, esta é diferente para cada um dos metais. Geralmente as condições de acidez favorecem o aumento do potencial de lixiviação das formas solúveis dos compostos metálicos, principalmente em áreas com predominância de textura grosseira e material com baixa capacidade de adsorção (Fernandez et al., 2007). Entretanto, nesse trabalho, a correlação observada foi positiva, possivelmente, devido à metodologia de extração utilizada. Neste caso, foram extraídos teores totais em meio fortemente ácido não sendo o extrator sensível à variação do pH, que é mais evidentes quando se consideram na correlação com o pH os teores disponíveis desses elementos no solo.

O teor de Ca^{2+} trocável do solo correlacionou-se positivamente com os teores totais de Ni, Pb e Zn (Tabela 9). Entre as fontes que contribuem para a elevação de níquel nos solos, estão os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de níquel, a deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo (Nickel, 1989; McGrath & Smith, 1990; Malavolta, 1994). Para Kiekens (1990), as principais fontes poluidoras de zinco nos solos são as atividades de mineração, uso agrícola de lodos de esgoto e materiais compostados bem como o uso de agroquímicos, tais como fertilizantes e pesticidas que contêm zinco.

O teor de Na^+ apresentou correlações positivas e significativas apenas para os teores de Cu, Pb e Zn, pode-se supor dessa forma que esses metais encontram-se associados nesse ambiente e que, possivelmente, tenham as mesmas fontes de origem.

A CTC_e também apresentou correlação positiva e significativa com os teores de Cu, Pb e Zn. Os cátions metálicos podem estar adsorvidos às superfícies das argilas por forças eletrostáticas ou não específicas, haja vista que as forças que ligam esses íons não são tão intensas, favorecendo assim a reversão da forma adsorvida em forma solúvel no solo (Lackovic et al., 2003). White & Dixon (2000) destacam que esse fenômeno tem algumas características importantes, tais como: ser reversível, controlada pela difusão iônica, ser estequiométrico e, na maioria dos casos, há uma seletividade ou preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência. Sastre et al. (2006) verificaram que a solubilidade e a mobilidade dos metais esta relacionada diretamente com a parte sólida e a solução do solo, a estimativa da capacidade de sorção do solo trás informações importantes sobre a vulnerabilidade dos solos à contaminação por elementos-traço. A baixa CTC condicionada pela mineralogia oxídica (óxidos de Fe e Al) ou silicática 1:1 (caulinita) comum nos ambientes tropicais, quando associada a condições de baixo pH favorecem a lixiviação e a disponibilidade dos elementos-traço nos solos. Por outro lado, o aumento do pH no solo elevará os níveis de CTC, além de favorecer a formação de complexos e quelatos, obtidos pela matéria orgânica, fato que minimiza a disponibilidade dos elementos-traço às plantas e diminui sua mobilidade no solo (Silveira et al., 2003). Finalmente, Udom et al. (2004) destacam que a CTC e o conteúdo de matéria orgânica podem ser bons indicadores para a predição da mobilidade desses elementos no solo.

Tabela 10. Coeficientes de correlação linear simples (r) entre os teores totais de metais pesados e as características físicas do solo.

Metais	A.G.	A.F.	A.T.	Silte	Argila	D_s	D_p	PT
Ni	-0,11	-0,25	-0,24	0,20	0,19	-0,28	0,30	0,15
Cu	0,12	-0,10	0,05	0,10	-0,17	-0,22	-0,44*	0,18
Mn	-0,19	0,48*	0,09	-0,08	-0,07	-0,44*	0,17	0,10
Pb	0,18	-0,38	-0,04	0,24	-0,15	-0,10	-0,41*	0,16
Cd	0,02	-0,29	-0,14	0,23	0,02	0,04	0,08	0,12
Zn	0,10	-0,25	-0,04	0,27	-0,17	-0,12	-0,61*	0,16

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

O teor de Mn apresentou correlação positiva significativa com o teor de areia fina e negativa com a densidade do solo (D_s). Já a densidade de partículas (D_p) apresentou correlação significativa e negativa com os teores de Cu, Pb e Zn. As baixas correlações observadas, provavelmente, se

devem a variação nas frações orgânicas dos solos (Argissolos, Latossolos e Neossolos), já que as amostras originam-se de diversos tipos de solos presentes no semi-árido nordestino (Tabela 10).

Os baixos coeficientes de correlação dos atributos areia, silte, argila, Ds e PT com os elementos-traço indicaram que essas variáveis poderiam ser excluídas das análises multivariadas, por apresentarem fraca, pouca ou nenhuma correlação significativa. Todavia, apesar da areia, silte e argila não apresentar boas correlações com a maioria dos elementos-traço, optou-se por não eliminar esta variável das análises multivariadas, por reconhecer a importância da granulometria como sendo uma das características que mais influencia na distribuição dos elementos-traço no solo (PAYE, 2008).

4.3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

A Análise fatorial por componentes principais foi realizada sobre a matriz de dados composta de 6 variáveis e 24 amostras de solos, sendo estabelecidas duas componentes principais. (Tabela 11).

Tabela 11. Análise fatorial pelo método de extração das componentes principais para metais pesados e suas respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade. Mossoró, 2011.

Variáveis	Componente ⁽¹⁾		Comunalidade
	1	2	
	——— Cargas Fatoriais ⁽²⁾ ———		
Ni	0,23	0,89	0,85
Cu	0,88	0,06	0,78
Mn	0,75	-0,07	0,56
Pb	0,45	0,69	0,68
Cd	-0,10	0,95	0,91
Zn	0,94	0,21	0,87
Autovalores	2,99	1,71	—
% da variância total	49,86	29,62	—
% da variância acumulada	49,86	79,50	—

(1) Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax.

(2) Cargas fatoriais $\geq 0,65$ são significativos.

A proporção acumulada das duas componentes conseguiu explicar cerca de 80% da variação geral. A primeira componente foi influenciada, principalmente pelo Cu, Mn e Zn todos positivamente. Vendrame et al. (2007) atribuem esse fato ao longo e intenso processo de intemperismo ocorrido nessa região. Singh & Gilkes (1992) deram suporte a essa afirmativa, ao demonstrar que apenas 30% da quantidade total de Mn e 50% das de Cu e Zn estão retidas nos óxidos de Fe e, assim, protegidos da lixiviação.

A segunda componente apresentou os maiores pesos para Cd e Ni respectivamente. A distribuição dos elementos-traço em perfis de solos é variável, devido principalmente às diferenças na capacidade de retenção dos componentes nos diversos horizontes, Paye (2008). Isso se deve também a ocorrência de chuvas que antecederam as coletas da segunda componente, período de intensa concentração de chuvas na região, lixiviando alguns elementos de áreas agrícolas ou industriais para as demais áreas, fazendo com que alguns desses elementos, como o Cd e o Ni se concentrassem no solo, em camadas superficiais, como as das amostras coletas.

A comunalidade mostra quanto da variância, para cada variável que está sendo estudada, é explicada pelas duas componentes que foram extraídas. Dessa forma, observa-se que os maiores valores foram obtidos para Cd, Zn e Ni. Apesar do Cd e Ni terem apresentado fatores de carga apenas na segunda componente, e Zn apenas na primeira componente, seus valores de comunalidade foram superiores àqueles apresentados para os demais elementos-traço, mostrando a importância daqueles elementos nas duas componentes. Segundo Cruz & Regazzi (2001) variáveis com alta correlação com as componentes de grande importância são muito expressivas, enquanto que aquelas que apresentam alta correlação com componentes de pouca importância são pouco expressivas. Sendo assim, pode-se considerar o Cu, Mn e Pb como variáveis importantes para os procedimentos estatísticos posteriores. Portanto, entre as variáveis consideradas elementos-traço Cu, Mn e Pb foram mantidos na matriz dos dados para análises posteriores.

4.3.5 CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS EM GRUPOS

A interpretação do dendograma, atribuindo-se o valor 62 para a distância de ligação, permitiu identificar três grupos de solos (Figura 4). A delimitação feita no dendograma para distância de ligação foi estabelecida com base na análise visual do mesmo, na qual se avaliou os pontos de alta mudança de nível, conforme sugere CRUZ e REGAZZI (2001).

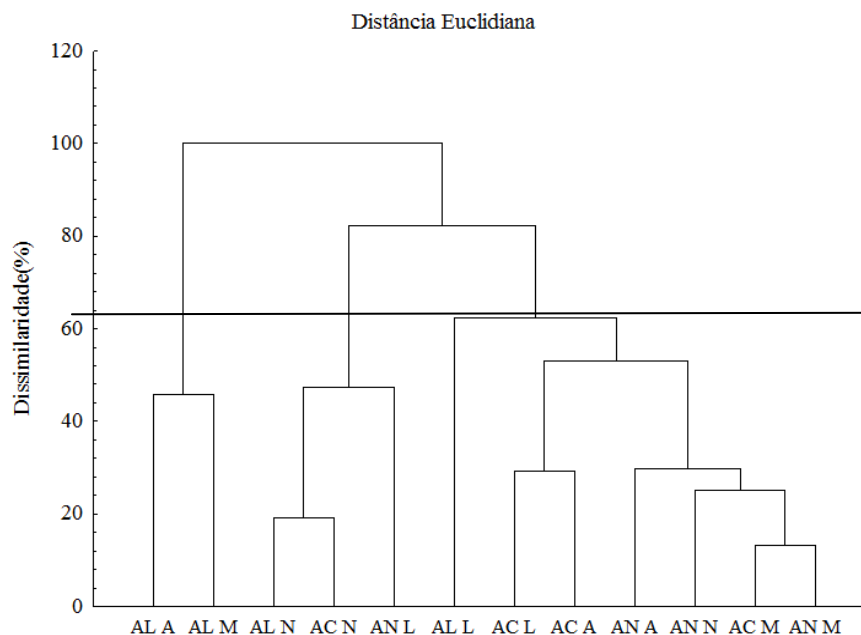


Figura 4. Dendrograma de classificação das áreas (Ambiente Natural, Cultivado e Lixão x Cidade de Mossoró, Assú, Lajes e Natal) em função de seis metais pesados em duas épocas de coletas.

Os grupos obtidos por semelhança entre as amostras também se compõem de solos de diferentes classes pedológicas, uma vez que solos de classes pedológicas diferentes podem apresentar alguns atributos químicos e de composição granulométrica em comum (EMBRAPA, 1999); assim, amostras de um mesmo solo ou de solos distintos, podem estar presentes em um mesmo grupo, desde que as concentrações de algumas das variáveis consideradas na análise fatorial por componentes principais, sejam próximas (Tabela 11). Em Mossoró os solos encontrados foram Argissolos e Latossolos, em Assú foram Latossolos e Neossolos fúlvicos, em Lajes foram Neossolos líticos e regossólicos e em Natal encontramos os Neossolos quartizarênicos (Tabela 12). Alguns autores observaram que o teor de metais também varia entre solos pertencentes a uma mesma classe, ou entre solos de classes diferentes, em função das variações nas características dos solos (AMARAL SOBRINHO, 1993; MAZUR, 1997; RAMALHO et al., 2000; VALADARES, 1975).

Tabela 12. Classes taxonômicas e materiais de origem dos solos dentro dos diferentes grupos

Grupos	Solos	Geologia	Uso	Cidade
1	A, N	calcário jandaíra, arenito assu	Lixão	Assu, Mossoró
2	N	Quaternário, cristalino	natural e lixão	Natal, Lajes
3	A, N	Calcário jandaíra, quaternário, arenito assu e cristalino	cultivada e natural	Mossoró, Natal, Assu, Lajes

A – Argissolo; N - Neossolo

Tabela 13. Médias dos teores totais de elementos-traço (mg kg^{-1}) para os diferentes grupos

Grupos	Ni	Cu	Mn	Pb	Cd	Zn
	----- mg kg^{-1} -----					
1	15,01	73,16	175,42	53,32	1,88	215,71
2	17,57	3,42	49,20	44,01	4,66	22,57
3	4,49	1,80	93,06	25,15	0,45	20,96

A análise das médias obtidas para as variáveis na Tabela 13 nos permite verificar que as variáveis que melhor caracterizam cada grupo sejam identificadas, deste modo, pode se dizer que o grupo 1 (amostras de área de lixão) é caracterizado pelas maiores concentrações de Pb, Zn, Cu e Mn, sendo que seus teores mais elevados refletem então o acúmulo pelo uso do solo para deposição de resíduos sólidos urbanos

O grupo 2 por sua vez, é formado pelas áreas de Lixão e de cultivo em Natal e pela área Natural em Lajes. Este grupo se diferencia do primeiro por seus teores de Ni, Pb e Cd elevados, devido, principalmente a influência sofrida pelo uso do solo (lixão e cultivo) em Natal e mostrando a importância do material de origem da região de Lajes nos teores naturais desses elementos no solo.

O grupo 3 é composto pelo maior número de amostras, relacionando, em grande parte, as amostras de solo coletadas nos ambientes natural e cultivados, independente do município ou da geologia do local, sendo este o grupo que apresenta os menores teores dos elementos-traço, exceto para Mn.

Observa-se assim, que o uso do solo e a geologia foram fatores importantes no agrupamento das amostras por semelhança.

5. CONCLUSÕES

Os teores médios dos elementos-traço seguiram, em geral, a ordem: área natural < área cultivada < lixão.

Os teores médios encontrados para a maioria dos elementos-traço estudados foram superiores aos valores de referência estipulados para o estado de São Paulo para as áreas de lixão.

Os teores médios de Pb e Cd foram superiores aos valores de referência em todos os ambientes estudados.

O período de coleta, em geral, não interferiu nas características químicas e nos teores de elementos-traço do solo.

6. REFERÊNCIAS

ATSDR. **Toxicological profile for copper**. U.S. Dept. Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 314p. 2004. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles>>

ATSDR. **Toxicological profile for Nickel**. U.S. Dept. Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 397p. 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles>>

ATSDR. **Toxicological profile for Lead**. U.S. Dept. Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 582p. 2007. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles>>

ATSDR. **Draft Toxicological profile for Cadmium**. U.S. Dept. Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 512p. 2008a. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles>>

ATSDR. **Draft Toxicological profile for Manganese**. U.S. Dept. Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 539p. 2008b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles>>

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. Tópicos de Ciência do Solo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.4, p.1-42, 2005.

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

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com solo Podzólico vermelho amarelo**. 1993. 163p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1993.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. de Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **R. Bras. Ci. Solo**, v.21, p. 9-16, 1997.

APOLO11.COM. Veja o Mundo com outros olhos, 2009. **Latitude e longitude das cidades Brasileiras**. Disponível em: < <http://www.apolo11.com/latlon.php?uf=rn&cityid=3796>>. Acesso em: 07 abr. 2010.

BIONDI, C.M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. 2010. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife-PE, 2010.

BOWEN, H.J.M. **Environmental Chemistry of the Elements**. London: Academic Press, 1979. 176p.

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

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas." **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, p. 81-84. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>. Acesso em Jan 2010.

BURAK, D. L. **Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na Região de Unaí, Paracatu e Vazante**. Viçosa-MG, 2008. 173p.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N. da; NETO, A. E. F.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 4, p. 361-367, abr. 2005.

CARMO FILHO, F. do; ESPÍNOLA SOBRINHO, J.; MAIA NETO, J. M. **Dados climatológicos de Mossoró: um município semi-árido nordestino**. Mossoró: UFERSA, 1991. (Coleção Mossoroense, Série C., v.30).

CARVALHO, A. V. S. de. **Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) Cultivadas em solos tratados com metais pesados**. 2006. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2006.

CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. S., TREVILATO, T. M. B., MUÑOZ, S. I. S. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 23, n. 24, p. 25-28, 2007.

COELHO, F. S. **Fertilidade do solo**. 2. ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1973. 384 p.

CORRÊA, T. L. **Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de suas disponibilidades em rochas e sedimentos: o efeito na cadeia trófica**. 2006. 143f. Dissertação

(Mestrado em Ciências Naturais, Área de Concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos naturais) - Departamento de Geologia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2006.

CORTECCI, G. **Geologia e saúde.** 2007. Disponível em: <www.cprm.gov.br/pgagem/geosaude.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2010.

CRUZ, J. S. et al. Variabilidade espacial de densidades e da geometria porosa de um Argissolo, cultivado com cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Resumos...** Gramado: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1 CD-ROM.

CRUZ, C.D.; REGAZZI, A.J. **Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético.** Viçosa, UFV, 2001. 390p.

DERN. **Caracterização geográfica do Rio Grande do Norte,** 2005. Disponível em: <www.ibama.gov.br/cecav/download.php?id_download=292>. Acesso em: 23 abr. 2010.

EDMUNDS, WM., SMEDLEY, P.L. Groundwater geochemistry and health: an overview. In: APPLETON, J.D., FUGE, R., MCCALL, G.J.H. (Eds). **Environmental geochemistry and health.** London: Geological Society, v.113, p 91-105, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Levantamento exploratório-Reconhecimento de solos do Estado do Rio Grande do Norte.** Recife: Embrapa, 1968. 400p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos.** Brasília: Embrapa, 1997. 306p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1999. 412p.

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos. **R. Bras. Eng. Agri. Ambiental**, v.10, p.699-705, 2002.

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

FERNANDEZ, R. O.; CERVERA, J. V. G.; VANDERLINDEN, K.; BOJOLLO, R. C.; FERNÁNDEZ, P. G. Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. Post cleaning effects. **Water Air Soil Pollution**, Amsterdam, v.178, p.229–243, 2007.

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

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

HENRIQUES, F.S.; LIDON, F.C. Effects of copper toxicity on growth and the uptake and translocation of metals in rice plants. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.16, n.8, p.1449-1464, 1993.

HEINRICHS, H.; SCHULTZ-DOBRICK, B. & WEDEPOHL, K. H. Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.44, p.1519-1532, 1980.

HUE, N.V. Sewage sludge In: RECHCIGL, J.E. (Ed.). **Soil amendments and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p.199-247.

INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E MEIO AMBIENTE. **Anuário estatístico do Rio Grande do Norte 2005**. Natal: IDEMA, 2005.

INSTITUTO DE BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Saneamento básico 2002**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 20 out. 2010.

JORDAO, C. P. et al. Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Quím. Nova** [online]. v.23, n.1, p. 05-11, 2000. ISSN 0100-4042.

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

KIEHL, E.J. **Manual de edafologia: Relações solo-planta**. São Paulo: Ceres, 1979. 262p.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p.261-79.

LACKOVIC, K.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Modeling the adsorption of Cd(II) onto Muloorina illite and related clay minerals. **Journal Colloid Interface Science**, Amsterdam, v.257, p.31-40, 2003.

LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. **Environmental Chemistry Letters**, v.5, n.1, p.23-27, 2007.

LANDIM, P. M. B. **Análise estatística de dados geológicos**. 2. ed. São Paulo. UNESP, 2003. 253 p.

LEITE, C. M. B.; BERNARDES, S.; OLIVEIRA, S. A. Método Walkley-Black na determinação da matéria orgânica em solos contaminados por chorume. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 111-115, 2004.

LIMA, C. B.; OLIVEIRA, M. Variabilidade Espacial de Cobre, Ferro, Manganês e Zinco em Solos da Região Oeste do Estado do Rio Grande do Norte. **Revista Caatinga**, Mossoró, p. 63-67. 16 dez.

2003. Disponível em: <<http://www.esam.br/caatinga/artigos/Caa1610.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2010.

LIMA, J. S.; OLIVEIRA, R. B. de; QUARTEZANI, W. Z. Variabilidade espacial de atributos físicos de um latossolo vermelho-amarelo sob cultivo de pimenta-do-reino. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v.15, n. 3, p. 290-298, 2007a.

LIU, C.L.; WANG, Y.P. Effect of nickel contamination in different soils on the growth of crops. **Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society**, v.31, p.172-182, 1993.

MALAVOLTA, E. **Adubação e seu impacto ambiental**. São Paulo: Prodoquímica Indústria e Comércio Ltda., 1994. 153p.

MARTINS, F. A. D. **Avaliação de lixiviados de solo, de águas subterrâneas e da possibilidade de uso da fitorremediação em áreas contendo SPL (Spent pot lining)**. 2005. 155p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal, Lavras-MG, 2005.

MASCARENHAS, H.A.A.; TANAKA, R.T.; GALLO, P.B.; PEREIRA, J.C.V.N.A.; AMBROSANO, G.M.B.; CARMELLO, Q.A.C. Efeito da calagem sobre a produtividade de grãos, óleo e proteína em cultivares precoces de soja. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.53, n.1, p.164-171, jan./abr. 1996.

MAZUR, N. **Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos**. Viçosa, 1997. 135p. Tese (Doutorado).

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

McGRATH, S.P.; SMITH, S. Nickel. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p.125-50.

MEDEIROS, A. D. L. **Acúmulo de metais em áreas de fruticultura irrigada no município de Baraúna-RN**. 2005. 44f. Monografia (Graduação em Agronomia) - Departamento de Ciências Ambientais, Universidade Federal do Rural do Semi-Árido, Mossoró-RN, 2005.

MENDES, Alessandra M. S. et al . Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v. 14, n. 8, 2010 .

MIHALJEVIC, M. et al. Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils-tracers of lead origin. **J. Geochemical Exploration**, Amsterdam, v.88, p.130–133, 2006.

MORAES NETO, S. P. de. **Acidez, alcalinidade e efeitos da calagem no solo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/112/>>. Acesso em: 23 out. 2011.

MUÑUZ, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP:** Avaliação dos níveis de metais pesados. 2002. 131f. Tese (Doutorado em Enfermagem) - Departamento de Enfermagem Materno-Infantil e Saúde Pública, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP, 2002.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F.; NEVES, J. C. L.; MELÍCIO, A.C.F.D. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.599- 606, 2002.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. **Geochemistry of water in relation to cardiovascular disease.** Whashington, D.C.: National Academy of Sciences, 1979.

NICKEL. **Rev. Environ. Contamination Toxicol.**, v.107, p.103-15, 1989.

NRIAGU, J.O. A Silent epidemie of environmental metal poisoning. **Environ Pollut.**, v. 50, p. 139-161, 1988.

OLIVEIRA, M. **Os Solos e Ambientes Agrícolas no Sistema Piranhas-Açu/RN.** Mossoró: ESAM/FGD, 2000. p. 38-45.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; JUNIOR ABREU, C. H. Movimentação de metais pesados em Latossolo adubado com composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.12, p.1783-1793, dez. 2002.

OLIVEIRA, R. de C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário.** 2002, 85f. Dissertação (Mestrado em Nutrição Mineral de Plantas), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2002.

OLIVER, M.A. Soil and humor health: a review. **Europ. J. Soil Sci.**, v.48, p. 573-592, 1997.

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

QUINÁGLIA, G.A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista.** São Paulo, 2006. 239p. Tese de (Doutorado). - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

RAMALHO, J.F.G.P.; SOBRINHO, N.M.B.A. & VELLOSO, A.C.X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesq. Agropec. Bras.**, 35:1289-303, 2000.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the total Environment**, v.366, p.64–875, 2006.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems.** Chichester; John Willey & Sons, 1994. 469p.

SÃO PAULO (Estado). Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Decisão da Diretoria nº 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo, 2005. 4p.

SALVIANO, A. A. C.; VIEIRA, S. R. & SPAROVEK G. **Variabilidade espacial e atributos de solo e de *Crotalaria juncea* L. em área severamente erodida.** *R. Bras. Ci. Solo.* v.22, p.115-122, 1998.

SASTRE, J.; RAURET, G.; VIDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption e desorption parameters of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.140, p.322-339, 2006.

SENESI, G. S. et al. Trace elements inputs into soils by anthropogenic activities and implications for humans health. **Chemosphere**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 343-377, 1999.

SILVA, P. C. M. **Avaliação e variabilidade espacial de propriedades químicas do solo da “Extensão Maria Tereza”- Perímetro irrigado Senador Nilo Coelho, Petrolina-Pe.** Campina Grande, 2001. 104p. Tese (Mestrado). - Universidade Federal da Paraíba, 2001.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; GUILHERME, L. R. G. Biosolids and heavy metal in soils. **Scientia Agricola**, v.60, p.793-806, 2003.

SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from South-western Australia. **J. Soil Sci.**, 43:645-667, 1992.

SIQUEIRA, G. M.; VIEIRA, S. R. Variabilidade espacial de atributos físicos do solo em plantio direto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Resumos...** Recife: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 1 CD-ROM.

SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J.O.; CARVALHO, J.G. de; MOREIRA, F.M.S. Fitotoxidez de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. **Revista Árvore**, v.29, p.175- 183, 2005.

SOUZA, L. S.; COGO, N. P.; VIEIRA, S. R. Variabilidade de fósforo, potássio e matéria 55 orgânica no solo em relação a sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.22, 77-86, 1998.

SPARKS, D. L **Environmental soil chemistry**. New York: Academic Press, 2003. 352p.

STATSOFT, INC. **Statistica for Windows**: computer program manual. Tulsa: StatSoft, 1995.

TEIXEIRA, Raquel Souza. **Caracterização e avaliação da contaminação do solo laterítico da área do depósito de resíduos sólidos urbanos de Londrina por metais pesados.** 2008. 253 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

THORNTON, I. **Metals in the global environmet.** 1º ed. Ottawa: Int, Council on Metal and the Environment, 1995.

UDOM, B., E.; MBAGWU, J. S. C.; ADESODUN, J. K.; AGBIM, N. N. Distribution of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical Ultisol after long-term disposal of sewage sludge. **Environmental International**, v.30, p.467–470, 2004.

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). **Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals.** Washington: Technical Resource Document, 1992. 99p. EPA/530-SW-87-006-F.

VAHTER, M.; BERGLUND, M.; NERMELL, B.; AKESSON, A. Bioavailability of cadmium from shellfish and mixed diet in women. **BioMetals**, v.136, p.332–341, 1996.

VALADARES, J.M.A.S. **Cobre em solos do Estado de São Paulo: cobre total.** **Bragantia**, Campinas, v.34, p.125-132, 1975.

VENDRAME, P. R. S.; BRITO, O. R.; QUANTIN, C.; BECQUER, T. Disponibilidade de ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na região do cerrado. **Pesqui. Agropecu. Bras.**, 42:859-864, 2007.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. 1980. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D., ed. **Application of soil physics.** New York: Academic Press. p. 319-324.

WHITE, G. N.; DIXON, J. B. Soil mineralogy with environmental applications. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (eds) **Soil Science Society of America**, Madison. 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Trace Elements in Human Nutrition and Health.** Geneva: World Health Organization, 1996. 343p.

ZULIANI, D. Q. **Elementos-traço em água, sedimentos e solos da bacia do rio das mortes, Minas Gerais.** 2006. 168 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Departamento de Ciências do solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras- MG, 2006.