

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ASSINATURA MAGNÉTICA E ESPECTRAL NA ESTIMATIVA
DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS
TROPICAIS**

**Ana Beatriz Coelho França
Engenheira Agrônoma**

2019

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ASSINATURA MAGNÉTICA E ESPECTRAL NA ESTIMATIVA
DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS
TROPICAIS**

Ana Beatriz Coelho França

Orientador: Prof. Dr. José Marques Júnior

Coorientadora: Dra. Livia Arantes Camargo

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Produção Vegetal).

2019

F814a

França, Ana Beatriz Coelho

Assinatura magnética e espectral na estimativa de elementos potencialmente tóxicos em solos tropicais / Ana Beatriz Coelho França. -- Jaboticabal, 2019

64 p. : il., tabs., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal

Orientador: José Marques Júnior

Coorientadora: Livia Arantes Camargo

1. Mineralogia do solo. 2. Meio ambiente. 3. Metais pesados. 4. Geologia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Jaboticabal




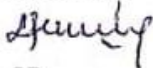
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

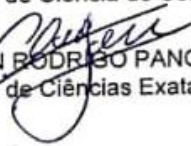
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ASSINATURA MAGNÉTICA E ESPECTRAL NA ESTIMATIVA DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS TROPICAIS

AUTORA: ANA BEATRIZ COELHO FRANÇA
ORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR
COORIENTADORA: LIVIA ARANTES CAMARGO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em AGRONOMIA (PRODUÇÃO VEGETAL), pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOSÉ MARQUES JUNIOR
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal


Prof. Dr. LUIS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI
Departamento de Ciência do Solo / USP - Piracicaba, SP


Prof. Dr. ALAN RODRIGO PANOSSO
Departamento de Ciências Exatas / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Jaboticabal, 01 de agosto de 2019

DADOS CURRICULARES DA AUTORA

ANA BEATRIZ COELHO FRANÇA – nascida em 22 de abril de 1992 em Ribeirão Preto – SP, graduou-se em Engenharia Agrônômica em fevereiro de 2016 pela Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Câmpus de Jaboticabal (FCAV-UNESP). Trabalhou neste período com a caracterização mineralógica das Terras Pretas de Índio e métodos de quantificação indireta (Suscetibilidade magnética, Espectroscopia de reflectância difusa e Fluorescência de raios-X), sendo bolsista de iniciação científica da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) entre os anos de 2012 e 2014. Realizou intercâmbio pelo programa Ciências sem Fronteiras durante 1 ano e 5 meses na Universidade do Estado do Colorado. Em 2015, concluiu estágio extracurricular no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA/ Agricultural Research Service) e treinamento técnico no laboratório Natural Resource Ecology localizado na Colorado State University. Em agosto de 2019, obteve o título de Mestre em Agronomia (Produção Vegetal) pela Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Câmpus de Jaboticabal – SP. Atua profissionalmente desde 2016 na Usina São Martinho, localizada em Pradópolis – SP, sendo líder de processos agrícolas no setor da Qualidade Agrícola desta unidade.

" O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes."

Cora Coralina

À minha família pelo apoio incondicional em todas as etapas deste trabalho, em especial aos meus pais José Fernando França e Valéria Duarte Coelho França, que sempre foram exemplos de força, dedicação, amor e paciência.

DEDICO

À minha avó Maria Helena Batarra (*in memoriam*)
que nunca mediu esforços para ajudar em
minha formação e que sempre foi uma apaixonada
pela Agronomia.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por sempre guiar meu caminho, permitindo que mais uma etapa pudesse ser concretizada.

Ao Professor Dr. José Marques Júnior, pela paciência, ensinamentos, conselhos, confiança e apoio durante estes nove anos de trabalho em parceria.

Ao meu noivo Fábio Tiraboschi Leal, pelo amor, paciência, serenidade, resiliência e ajuda em todos os momentos, bons e ruins, comemorando comigo todas as pequenas grandes alegrias.

À minha irmã Ana Laura Coelho França, por ser meu exemplo de esforço, dedicação, lucidez e carinho, e aos meus sobrinhos Iago Coelho Moreira e Benjamim França da Costa, que são minhas maiores riquezas.

À minha avó Cuca, pelas orações, palavras fraternas e de acolhimento.

Aos membros da banca de qualificação, Professora Dra. Mara Cristina Pessôa da Cruz e ao Dr. Rafael Gonçalves Peluco, cujas sugestões contribuíram para o enriquecimento deste estudo.

Aos membros da banca de defesa, Professor Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni e ao Dr. Alan Rodrigo Panosso, por enriquecerem esta obra com boas ideias e sugestões.

Aos colegas do grupo CSME, em especial a minha coorientadora, Dra. Livia Arantes Camargo, a Kathleen Lourenço Fernandes e ao Dr. Diego Silva Siqueira, pelo auxílio no trabalho.

Aos amigos da Usina São Martinho que me apoiaram, sem medir esforços, em especial a Renan Marques Ribeiro, Rafael Monteiro, Ronaldo Pereira Júnior, Antônio

Pachir, Rafael Gonçalves Peluco, Marcos Marcari, Luís Gustavo Teixeira, Frederico Luiz Siansi, Michelle Catellan e ao Valdomiro Bittencourt.

À Usina São Martinho, pelo incentivo para a realização deste trabalho, bem como pela concessão da área experimental.

Ao programa de Pós-Graduação em Agronomia (Produção Vegetal) da UNESP – Jaboticabal, pela confiança e oportunidade de realizar esta obra.

Finalmente, a todos os que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para a realização desta dissertação.

SUMÁRIO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE ABREVIACÕES	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 A importância dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs).....	4
2.2 Valores orientadores dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs)	8
2.3 Suscetibilidade magnética na estimativa de atributos pedoindicadores	10
2.4 Espectroscopia de reflectância difusa na estimativa de atributos pedoindicadores	11
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.1 Descrição da área de amostragem	13
3.2 Análises granulométricas e químicas	16
3.3 Análises mineralógicas	16
3.4 Suscetibilidade magnética (SM)	17
3.5 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)	17
3.6 Análise dos dados	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 Caracterização do solo.....	20
4.2 Correlações entre os teores elementos potencialmente tóxicos e os óxidos de ferro	28
4.3 Regressão linear múltipla (RLM) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR)	32
4.4 Predição e a variabilidade espacial dos teores dos EPTs.....	37
5. CONCLUSÕES	43
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
7. REFERÊNCIAS	44
APÊNDICE.....	62

ASSINATURA MAGNÉTICA E ESPECTRAL NA ESTIMATIVA DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS TROPICAIS

RESUMO – A contaminação dos solos causada pela ação antrópica representa uma preocupação mundial no escopo da segurança alimentar. Dessa forma, torna-se necessário mapear de maneira rápida e não poluente os teores dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) dos solos, como Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Cd, a fim de mitigar a ação danosa destes elementos no ambiente. A falta de informações sobre estes EPTs e a necessidade de um grande número de amostras dificultam as avaliações de risco em áreas contaminadas e sua espacialização em grandes áreas agrícolas. Nesse sentido, a Suscetibilidade magnética (SM) e a Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) podem ser técnicas indiretas promissoras para a predição dos teores dos EPTs por estar relacionada com atributos pedoindicadores do solo, tais como a mineralogia. Por isso, os objetivos com este trabalho foram: (a) avaliar os teores de EPTs em solos sob cultivo de cana-de-açúcar e compreender a influência antrópica na presença destes elementos nos solos, e (b) estimar os teores dos EPTs (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Cd) nos solos com o auxílio das medidas de SM e ERD. As amostras de solo foram coletadas em uma área de transição de solos originários de basalto, arenito Botucatu e Depósito Colúvio Eluvionar. Foram realizadas análises granulométricas, químicas, mineralógicas, espectrais e medidas de SM. Os dados foram analisados por estatística descritiva, correlação de Pearson, regressão linear múltipla (RLM), geoestatística e funções de pedotranferência para a estimativa dos teores dos EPTs, utilizando a SM e ERD. Modelos de predição dos teores dos EPTs foram calibrados, utilizando a SM e argila para os elementos Co, Cr, Cu, Ni e Pb ($R^2 > 0,59$). A predição dos teores dos EPTs, por meio da ERD, teve coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,72, exceto para o Cu ($R^2 = 0,47$). O Cu e o Ni apresentaram os melhores modelos, utilizando a SM. Por outro lado, Ba, Cr e Pb foram preditos com mais assertividade, utilizando a ERD. O Co pode ser estimado pelas duas técnicas de quantificação indireta (SM e ERD). Os EPTs apresentaram dependência espacial e correlacionaram-se positivamente com os teores dos óxidos de ferro e SM. Co, Cu e Ni apresentaram teores acima dos valores de referência de qualidade nos solos de basalto, inclusive nos pontos analisados na mata nativa sobre basalto. A presença de EPTs nos solos está fortemente relacionada às suas concentrações no material de origem evidenciada pela análise dos componentes principais.

Palavras-chave: metais pesados, óxidos de ferro, pedometria, segurança alimentar, magnetismo no solo, espectroscopia de reflectância difusa.

MAGNETIC AND SPECTRAL SIGNATURE IN THE ESTIMATION OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN TROPICAL SOILS

ABSTRACT – Contamination of soil caused by anthropic action is a worldwide concern for food safety. Thus, it is necessary to map the potentially toxic elements (PTEs) as Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Cd, in a quick and non-polluting way in order to mitigate the damaging action of these elements in the environment. In addition, the lack of information on these elements prevents risk assessments in contaminated areas and its spatialization in large agricultural areas requires many samples. In this sense, magnetic susceptibility (MS) and the diffuse reflectance spectroscopy (DRS) may be promising indirect techniques for the prediction of PTEs because it is related to soil pedoindicator attributes such as mineralogy. Therefore, the objectives with this work were: (a) to evaluate the levels of PTEs in soils under sugar cane cultivation and to understand the anthropic influence on these elements in the soils and (b) to estimate the content of PTEs (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Cd) in soils through MS and DRS. Soil samples were collected in a transition area of soils originating from Basalt, Botucatu sandstone and Eluvionar Collution Deposit. Sieve analysis, chemical, mineralogical, spectral and MS measurements were performed. Data were analyzed by descriptive statistics, Pearson's correlation, linear multiple regression (LMR), geostatistics and pedotransfer functions were used in the estimation the content PTEs using MS and DRS. The prediction models of the PTEs were calibrated using MS and clay for the elements Co, Cr, Cu, Ni and Pb ($R^2 > 0.59$). For the prediction the content PTEs by DRS, had coefficients of determination (R^2) greater than 0.72, except for Cu ($R^2 = 0.47$). The Cu and Ni presented the best models using MS, while Ba, Cr and Pb were predicted with more assertiveness using DRS. The Co can be estimated by the two techniques of indirect quantification (MS and DRS). The PTEs presented spatial dependence and were positively correlated with iron oxides content and MS. The Co, Cu and Ni presented levels above the background values of quality in the basalt soils, including in the points analyzed in the native forest on basalt. The presence of PTEs in soils is strongly related to their concentrations in the source material evidenced by the analysis of the main components.

Keywords: heavy metals, iron oxides, pedometric, food safety, soil magnetism, diffuse reflectance spectroscopy.

LISTA DE ABREVIACÕES

EPTs	Elementos potencialmente tóxicos
SM	Suscetibilidade magnética
ERD	Espectroscopia de reflectância difusa
Arg	Argila
MO	Matéria orgânica
Hm	Hematita
Gb	Gibbsita
Ct	Caulinita
Gt	Goethita
Fe ₂ O ₃	Ferro total
Al	Alumínio
R ²	Coeficiente de determinação
DCE	Depósito colúvio eluvionar
LVdf1	Latossolo Vermelho distroférico, textura argilosa
LVd1	Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa
LVd2	Latossolo Vermelho distrófico, textura média/argilosa
LVd3	Latossolo Vermelho distrófico, textura média
LVd4	Latossolo Vermelho distrófico, textura arenosa/média
RQo	Neossolo quartzarênico órtico
TFSA	Terra fina seca ao ar
C ₀	Efeito pepita
C ₀ +C	Patamar
PLSR	Regressão parcial por mínimos quadrados
RLM	Regressão linear múltipla
SDE	Desvio do erro padrão
RPD	Desvio residual da predição
RMSE	Raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos

1. INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural essencial e de grande importância no ecossistema, uma vez que é a base para a sustentação dos seres humanos, suporte ao desenvolvimento de alimentos, além de ser uma barreira natural à contaminação de águas subterrâneas. Neste sentido, problemas de contaminação nos solos devem ser mitigados. O Brasil é líder de mercado na exportação de diversas commodities, como milho, etanol, açúcar, carne, café e soja (USDA, 2017). Por isso, a segurança dos solos brasileiros, para a produção agrícola, é de importância estratégica mundial, a fim de garantir a segurança alimentar para as próximas gerações (Nogueira et al., 2018). Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) são aqueles elementos que apresentam densidade atômica maior que 6 g cm^{-3} (Phipps, 1981) e podem ser considerados uma fonte de contaminação nos solos, pois são elementos estáveis no ambiente, não podendo ser degradados (Chrzan, 2016).

Nos solos cultivados, os fertilizantes minerais (Silveira et al., 2008), resíduos orgânicos (Marques et al., 2002), herbicidas (Silveira et al., 2008) e inseticidas (D'Amato et al., 2002) podem ser potenciais fontes de adição destes elementos no ambiente. No entanto, para que determinado EPT seja absorvido pelas plantas, há necessidade de ele encontrar-se na forma disponível, ou seja, solúvel na solução do solo (Camilotti et al., 2007).

Dessa forma, as características de cada solo influenciam na disponibilidade dos EPTs para as plantas, uma vez que a presença da matéria orgânica e sua mineralização, os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, pH e outros fatores interferem na disponibilidade destes elementos (Fontes e Alleoni, 2006). Além disso, as plantas apresentam mecanismos de proteção bloqueadores da entrada de tais elementos em seus tecidos (Marques et al., 2002).

Segundo Zhao et al. (2007), os EPTs presentes nos solos são derivados tanto do intemperismo, que age sobre o material de origem, como de fontes externas naturais (origem vulcânica) ou antrópicas (indústria e agricultura). Assim, a caracterização da distribuição espacial dos teores dos EPTs em áreas agrícolas é imprescindível para a avaliação do impacto ambiental causado pela contaminação do solo por estes elementos (Cattle et al., 2002). Mapas de distribuição espacial dos teores dos EPTs foram realizados por autores como Franco et al. (2006), Wu et al.

(2008), Burak et al. (2010), Nanos e Martín (2012) e Lin et al. (2014). Porém, estes autores utilizaram um grande número de amostras, o que inviabiliza a caracterização espacial destes elementos em áreas agrícolas comerciais.

A espacialização dos teores dos EPTs, a fim de avaliar possíveis impactos ambientais, requer um elevado número de amostras, onerando a caracterização espacial destes elementos em grandes áreas. Apesar da boa precisão e exatidão, as técnicas laboratoriais de determinação dos teores dos EPTs demandam grande quantidade de reagentes químicos, horas de trabalho e têm custo estimado de \$65,00¹ por amostra para a determinação dos teores de 12 elementos (Ar, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni Se e Zn). Neste sentido, novas técnicas de determinação indireta dos teores dos EPTs precisam ser exploradas.

Os atributos do solo argila, carbono orgânico e os óxidos de ferro extraídos por ditonito foram os preditores que melhor explicaram os modelos de adsorção do Cd em Cambissolos, Luvisolos, Gleissolos, Espodossolos e Regossolos da Alemanha (Horn et al., 2005). Ainda segundo Camargo et al. (2018), os teores e as características dos óxidos de ferro e de alumínio possuem um papel importante no comportamento dos metais, pois coprecipitam e adsorvem Co, Cr, Cu, Mo e Ni da solução do solo.

Neste sentido, a Suscetibilidade magnética (SM) expressa a quantidade e o tipo de minerais magnéticos, litogenéticos ou pedogenéticos presentes nas frações do solo (Dearing, 1994; Liu et al., 2012; Barrón e Torrent, 2013). Os valores de SM estão diretamente relacionados ao teor de ferro total do solo e da rocha (Fe_2O_3). A SM foi utilizada em propostas de uso e ocupação do solo quanto ao potencial de emissão de gases (Barrios et al., 2012; Leal et al., 2015), conservação do solo e da água (Santos et al., 2013), uso racional de fertilizantes (Camargo et al., 2015), descarte de resíduos e aproveitamento de água residuária (Peluco et al., 2013), modelos de pedogeomorfogênese (Vasconcelos et al., 2013) e identificação de áreas com diferentes potenciais produtivos de cana-de-açúcar em solos com teores de ferro total variando de 8 a 20% (Siqueira et al., 2015).

Os solos apresentam magnetização espontânea, causada pela presença de minerais ferrimagnéticos, como a magnetita (Fe_3O_4), na fração areia e silte, herdado

¹ Média de orçamentos obtidos no ano de 2018

do material de origem e, como a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na fração argila (Kämpf e Curi, 2000), formada pela oxidação da magnetita (Barrón e Torrent, 2002), ou pela queima de outros óxidos de ferro, como a goethita e hematita, e existência de matéria orgânica (Mullins, 1977; Schwertmann e Cornell, 1991). As propriedades cristalográficas dos minerais refletem os fatores e processos de formação do solo (Maher e Thompson, 1999). Como esses fatores e processos são específicos para cada local, a SM mostra-se uma promissora ferramenta no mapeamento destes locais, principalmente nos solos da região tropical úmida (Siqueira et al., 2010). Uma vez que os EPTs são adsorvidos aos óxidos de ferro e alumínio, e esses óxidos possuem SM, esta pode ser considerada pedoindicadora dos teores dos EPTs em solos. Esta ferramenta vem sendo usada na avaliação de áreas contaminadas por EPTs, como relatam Morton-Bermea et al. (2009).

A Espectroscopia de reflectância difusa (ERD), assim como a SM mostram-se ferramentas eficazes na predição dos atributos do solo, especialmente os atributos mineralógicos, por serem técnicas de rápida leitura e que demandam pequena ou nenhuma preparação das amostras (Viscarra Russel et al., 2006, Cañasveras et al., 2012, Camargo et al., 2015). O mecanismo de detecção dos teores dos EPTs por meio da ERD está relacionado com a associação dos EPTs à matéria orgânica, argila e aos óxidos de ferro e alumínio (Choe et al., 2009). Alguns autores encontraram boas predições com os teores dos elementos As, Pb, Zn e Co com o uso da ERD (Wang et al., 2014). Malley e Williams (1997) indicaram que os espectros obtidos na faixa do NIR (espectroscopia no infravermelho próximo) estimaram de maneira satisfatória os teores dos EPTs Cu, Zn, Pb, Ni e Mn em sedimentos de água doce do Canadá.

Portanto, os objetivos com este trabalho foram: (a) avaliar os teores de EPTs em solos sob cultivo de cana-de-açúcar e compreender a influência antrópica na presença destes elementos nos solos estudados, e (b) estimar os EPTs (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Cd) nos solos com o auxílio das medidas de SM e ERD.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A importância dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs)

O termo metal pesado é utilizado a um grande grupo de elementos, sendo amplamente reconhecido e usado para os elementos com densidade atômica maior que 6 g cm^{-3} (Phipps, 1981). Outros nomes têm sido utilizados para este grupo de elementos, e o termo metais tóxicos é menos apropriado porque todos os elementos traços são tóxicos para os organismos vivos, quando em excesso (Alloway, 1995).

No entanto, alguns elementos-traços, como Cu, Zn e Mo, são essenciais em concentrações pequenas para o desenvolvimento e o crescimento das plantas e dos animais. O termo metal pesado é usado com frequência de maneira pejorativa, com ênfase nos aspectos tóxicos e de poluição (Alloway, 1995). Um novo termo que está sendo cada vez mais utilizado, com referência às propriedades nocivas desses metais, é o termo elementos potencialmente tóxicos (EPTs). A produção agrícola em larga escala, em várias partes do mundo, pode ser limitada pela deficiência de elementos-traços essenciais ou metais, também conhecidos como micronutrientes, como o Zn, Cu, Mn e Ni (Alloway, 1995).

Os EPTs ocorrem em pequenas concentrações na constituição dos minerais primários em rochas ígneas. Tais elementos são incorporados na estrutura dos minerais pelo processo de substituição isomórfica na rede cristalina dos minerais durante o processo de cristalização. Esta substituição é governada pela carga iônica, raio iônico e eletronegatividade do elemento principal do íon metálico. Nas rochas sedimentares, a presença dos EPTs depende da mineralogia e das propriedades de adsorção do material sedimentar, e das concentrações destes metais na água, onde estes sedimentos foram depositados (Alloway, 1995).

A fração argila é a principal responsável pelas complexas interações entre os EPTs, pois envolve reações de adsorção, complexação e oxirredução, tanto na fase inorgânica quanto na orgânica (Sposito, 1989; Alloway, 1990; Amaral Sobrinho, 1993). Atributos como pH, teor de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro, alumínio ou manganês, quantidade de argila e potencial redox são responsáveis pelo comportamento e disponibilidade/mobilidade dos metais no solo. O pH e o potencial

redox são os mais relevantes, pois além de afetarem diretamente as reações que ocorrem no solo, são também os principais fatores que controlam a disponibilidade dos metais em solução do solo (Pierangeli et al., 2001; Nascentes et al., 2006).

A concentração total de Cu nos solos varia de 10 a 80 mg kg⁻¹, com média de 30 mg kg⁻¹ (Krauskopf, 1972). Quanto ao material de origem, o Cu é mais abundante nas rochas ígneas básicas, mas pode ser encontrado em rochas sedimentares, especialmente nos folhelhos, indicando que este é adsorvido às partículas menores (Abreu et al., 2007). O Cu é o micronutriente com menor mobilidade no solo devido a sua forte adsorção aos coloides orgânicos e inorgânicos do solo (Abreu et al., 2007). Na matéria orgânica, o Cu é fortemente retido pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos bastante estáveis. Teores acima de 300 mg kg⁻¹ no solo podem causar toxidez às plantas. Quantidades consideráveis de Cu podem ser adicionadas ao solo por meio das aplicações de fungicidas (Dechen e Nachtiagall, 2007).

No ano de 2007, o Ni foi reconhecido como essencial para as plantas (Abreu et al., 2007). O Ni atua na urease em plantas superiores, sendo requerido pelas leguminosas (Eskew et al., 1984; Brown et al., 1987). As concentrações de Ni nos solos variam de 1 a 200 mg kg⁻¹, com média de 20 mg kg⁻¹ (Pais e Jones Júnior, 2000). A toxidez de Ni nos solos pode ser observada quando os teores se encontram entre 10 e 100 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2001). De modo geral, não há trabalhos que revelam a deficiência de Ni em plantas. Segundo Marschner (1995), solos que recebem adições de lodo de esgoto podem apresentar excesso de Ni.

O Co é considerado um elemento benéfico, ou seja, elemento que estimula o crescimento das plantas, mas que não é essencial, ou é essencial somente para algumas espécies de plantas ou em determinadas condições (Dechen e Nachtiagall, 2007). Em plantas fixadoras de N₂ atmosférico, na ausência de determinados compostos nitrogenados, o Co tem papel essencial no crescimento desses vegetais (Reisenauer, 1960; Ahmed e Evans, 1961). O teor de Co nas plantas varia de 0,05 a 0,30 mg kg⁻¹, apresentando maiores concentrações nas leguminosas (Furlani, 2004). Os teores tóxicos ocorrem na faixa de 6 a 143 mg kg⁻¹, dependendo da espécie (Dechen e Nachtiagall, 2007).

As concentrações de Ba no solo são de 30 a 1.870 mg kg⁻¹ (Suwa et al., 2008). Entretanto, nem todo o Ba do solo é facilmente disponível aos organismos vivos, pois

o Ba pode estar em formas solúveis, insolúveis, inorgânicas e orgânicas no solo (Lima, 2011). Devido à toxicidade deste elemento, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) acrescentou o Ba à lista de teores de EPTs (USEPA, 2003). No Brasil, ainda são poucas as discussões sobre a toxidez deste elemento. No entanto, o Ba encontra-se na lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas do Estado de São Paulo, realizado pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). O Ba é considerado um elemento bastante tóxico, mesmo em baixas concentrações, devido ao seu efeito acumulativo nos organismos de seres humanos e de outros animais (Cunha e Machado, 2004). Apesar de relativamente altas as concentrações deste elemento no solo, apenas uma quantidade limitada de Ba é acumulada nas plantas, em função de sua baixa biodisponibilidade (Lima, 2011).

O Pb geralmente é encontrado nos solos na forma de Pb^{+2} e tem a habilidade de substituir o K^{+} na estrutura dos silicatos ou de deslocar o Ca^{+2} nos carbonatos devido às características químicas semelhantes (Kabata-Pendias, 2001). Segundo McBride (1994), o Pb é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria orgânica, adsorvido aos óxidos de ferro e minerais silicatados ou precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições de altos valores pH.

O teor total de Cr no solo varia entre 100 e 300 $mg\ kg^{-1}$ (Malavolta, 1994). Há uma tendência de o Cr formar compostos complexos no solo, conferindo elevada estabilidade (Alcântara et al., 2000). Minerais de argila adsorvem o Cr^{+3} em condição de pH do meio menor que 4,0, sendo que acima desse valor a precipitação passa a ser o fator principal de imobilização deste metal (Alcântara et al., 2000). Em condições de reação ácida do solo, o Cr^{+3} é também fortemente complexado à matéria orgânica e adsorvido a óxidos. Já em pH mais alto, este íon substitui o Fe^{+3} nas redes cristalinas dos minerais ou forma precipitados insolúveis (McBride, 1994).

O Cd é um elemento não essencial para os seres vivos e altamente tóxico. O teor natural deste elemento no solo varia de 0,01 a 3,0 $mg\ kg^{-1}$ (Pais e Jones Júnior, 2000). Geralmente, concentrações de Cd acima de 0,5 $mg\ kg^{-1}$ evidenciam contaminação do solo (McBride, 1994). Este elemento, normalmente, é adsorvido pelos sítios de cargas negativas presente nas argilas, na matéria orgânica e nos

óxidos e hidróxidos de ferro. O Cd pode, ainda, precipitar-se com carbonatos, bicarbonatos e fosfatos, complexar-se à matéria orgânica e ser fixado no interior da rede cristalina da argila (Adriano, 1986). Segundo McBride (1994), em valor de pH abaixo de 6,0, o íon Cd^{+2} , que se encontra livre em solução, é capaz de formar ligações fracas com a matéria orgânica e com os óxidos de Fe. Entretanto, em valor de pH acima de 7,0, este íon pode formar precipitados com CaCO_3 ou precipitar-se na forma de CdCO_3 , limitando a solubilidade deste elemento (Domingues, 2009). Ainda, segundo Domingues (2009), em solos neutros e alcalinos, a solubilidade e a disponibilidade deste elemento são muito baixas.

As fontes dos EPTs nos solos podem estar associadas ao material de origem, chuvas, ventos, fenômenos naturais, como erupções vulcânicas, terremotos e ações antrópicas (Minari et al., 2017). Entre as ações antrópicas, inerentes à atividade agrícola, destacam-se os fertilizantes orgânicos, tais como esterco, compostos orgânicos e lodo de esgoto, que são fontes potenciais de contaminação dos solos por metais (McBride, 2003; Nogueira et al., 2018). No entanto, vale ressaltar que a quantidade de EPTs que chegam ao solo em uma única aplicação é muito pequena. Dessa forma, as alterações nos níveis naturais desses elementos no solo, resultantes destas aplicações, são observadas somente após décadas de uso (Jiao et al., 2012). Além disso, estes compostos reagem com a matriz do solo (óxidos de ferro e matéria orgânica) quando são solubilizados e são convertidos em suas formas não biodisponíveis (Ali e Malik, 2011).

Os corretivos de acidez do solo utilizados na agricultura são normalmente rochas calcárias moídas, que são misturas de minerais, incluindo calcita e dolomita. A concentração de metais nestas rochas comercializadas no Brasil é baixa e, na maioria dos casos, encontra-se abaixo dos limites legais para Cd, Cr e Ni (Amaral Sobrinho et al., 1992; Soares et al., 2015). Por outro lado, os fertilizantes fosfatados apresentam altas concentrações de Cd. Por isso, este tipo de fertilizante é considerado a principal fonte de entrada de Cd nos solos agrícolas (Jiao et al., 2012). No entanto, segundo Campos et al. (2005), os níveis de Cd dos fertilizantes fosfatados brasileiros são menores que aqueles comercializados em outros países, isto porque os fertilizantes de origem brasileira são produzidos a partir de fragmentos de rochas ígneas, enquanto os importados têm origem em rochas sedimentares (Lavres Jr. et al., 2011).

A presença de Mn, Zn e Cu na composição da vinhaça indica que tais elementos são resultantes do processo produtivo do etanol e estão relacionados ao desgaste das tubulações e dornas da indústria (Ramalho et al., 2001). No entanto, os teores observados destes elementos, no trabalho de Ramalho et al. (2001), não foram suficientes para elevar os valores críticos nos solos estudados (cambissolos e glaysolos), indicando que a vinhaça apresenta pequeno potencial poluidor do solo, podendo ser utilizada normalmente no manejo da cana-de-açúcar.

2.2 Valores orientadores dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs)

A utilização de listas com valores orientadores dos EPTs tem sido uma prática comum em diversos países (Pereira et al., 2015). A Holanda, em 1983, formulou um guia para avaliação de áreas contaminadas (Cetesb, 2001). Já em 1994, uma nova proposta de valores de orientação foi sugerida com base em conhecimentos científicos, como a modelagem de avaliação de risco e a variação da porcentagem de matéria orgânica e de argila no solo (Vrom, 1994). Nos Estados Unidos, os estudos eram direcionados a fim de desenvolver padrões e valores-guias para solos contaminados (USEPA, 1996). Na Alemanha, devido à ausência de uma legislação federal sobre o assunto, cada município estabeleceu seus próprios valores. Alguns anos depois, a Legislação Federal Alemã de Proteção do Solo estabeleceu três tipos de valores orientadores genéricos, sendo eles: valores de gatilho, valores de ação e valores de precaução (Cetesb, 2001).

Nos últimos anos, países como China (Chen et al., 1991) e Inglaterra (McGrath e Zhao, 2006) têm buscado conhecer os teores naturais dos EPTs nos solos, bem como investigar os teores de tais elementos em escala regional. Esse tipo de estudo já foi realizado na Carolina do Sul (Gough et al., 1994), Washington (Ames e Prych, 1995), Califórnia (Bradford et al., 1996), Flórida (Chen e Harris, 1999), Luxemburgo (Horckmans et al., 2005) e Himalaia (Shah et al., 2012).

O Brasil, ainda nas décadas de 1960 e 1970, foi o líder na elaboração das primeiras normas ambientais dentro do Mercosul (Pereira et al., 2015). No entanto, os primeiros valores orientadores de referência de qualidade do solo para os estados

brasileiros surgiram em 2009, como parte de uma exigência do Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (Conama, 2009).

O Estado de São Paulo foi o pioneiro na construção de valores orientadores no Brasil (Pereira et al., 2015). Tais valores foram construídos baseados na metodologia holandesa e editados pela companhia ambiental desse estado, a Cetesb. Os valores de prevenção e de intervenção estabelecidos pela Cetesb para o Estado de São Paulo foram utilizados inadequadamente por alguns anos como valores orientadores nacionais devido ao elevado custo das análises dos teores dos EPTs. A generalização em escala nacional, dos valores de prevenção e de intervenção, não levava em consideração as diferenças na composição geológica, processos pedogenéticos e grau de desenvolvimento dos solos nos diversos municípios brasileiros (Pereira, et al., 2015). Neste sentido, reafirma-se a necessidade da obtenção de valores de referência para cada estado ou para cada tipo de solo devido às variações das características geomorfológicas, pedológicas e geológicas do estado (Santos, 2011).

Em Minas Gerais, os valores de referência de qualidade do solo foram determinados em pesquisa desenvolvida por Caires (2009), na qual foram selecionadas 500 amostras que pudessem representar toda a variabilidade geoquímica local (Mello e Abranhão, 2013). Em Pernambuco, os estudos iniciaram-se com a tese de Biondi (2010), que selecionou 35 perfis representativos da diversidade pedogenética do estado. Os valores de referência dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, nos solos dos Estados de Mato Grosso do Sul e Rondônia foram construídos (Santos, 2011).

Por outro, o Estado do Rio Grande do Sul estabeleceu seus valores de referência de qualidade a partir dos estudos de Althaus et al. (2013), que indicam valores-guias distintos de acordo com o material de origem daquela região. Por isso, a tabela com valores de referência é dividida em cinco subgrupos de solos originados nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas desse estado. São eles: basalto, granito, xisto e andesito, do Escudo Sul-Rio-Grandense; siltito e argilito, da Depressão Periférica; arenitos e sedimentos (marinhos ou lacustres). O uso de valores de referência regionalizados e caracterizados para cada tipo de material de origem é

bastante interessante, visto que regiões com distintas características edafoclimáticas podem apresentar diferentes teores naturais de EPTs nos solos.

Desta forma, a determinação dos valores de referência de qualidade para cada estado brasileiro ajudará sobremaneira na proteção dos recursos naturais locais. Há ainda a necessidade de muitos estudos, para que todo o território nacional seja mapeado, visto que, em muitos estados, os estudos ainda estão em andamento ou não abrangeram todo o território (Pereira et al., 2015).

Os valores de referência utilizados pelos órgãos ambientais representam uma média generalizada de diversas classes de solos. No entanto, a grande variabilidade espacial dos solos brasileiros indica a necessidade de estudos mais regionalizados, dado que os processos geológicos, geomorfológicos e pedológicos que ocorrem no Brasil são distintos (Nogueira et al., 2018). Além disso, padronizar os procedimentos metodológicos adotados em cada estado tornaria os resultados obtidos comparáveis (Pereira et al., 2015).

2.3 Suscetibilidade magnética na estimativa de atributos pedoindicadores

Óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio tendem a se concentrar em solos de regiões tropicais e subtropicais úmidas. Nos Latossolos, solos altamente intemperizados, os óxidos de ferro, em termos quantitativos, ocupam o segundo maior grupo dos minerais na fração argila (Schwertmann e Herbillon, 1992). De acordo com Fontes e Weed (1991) e Costa et al. (1999), os minerais goethita-Gt (α -FeOOH) e a hematita-Hm (α -Fe₂O₃) destacam-se entre os óxidos de ferro de maior ocorrência. Os fatores e processos de formação dos solos são específicos para cada local. Neste sentido, a Suscetibilidade magnética (SM) mostra-se uma eficiente ferramenta no mapeamento dos atributos do solo, principalmente em solos tropicais úmidos (Siqueira et al., 2010).

Vários trabalhos envolvendo a SM apresentaram resultados de correlação positiva com atributos físicos e químicos dos solos (Hanesch e Scholger, 2002) e com os atributos mineralógicos (Chevrier e Mathé, 2006). A leitura da SM em baixa frequência é indicada para estudos de pedometria, pois as várias leituras em malha de amostragem têm melhor precisão e exatidão que as leituras em alta frequência. A

SM já foi utilizada como ferramenta quantitativa na avaliação indireta do teor de argila, teor de hematita; produtividade da laranja (Cortez et al., 2011) e perda de solo (Santos, 2013).

Esta técnica vem sendo também utilizada na estimativa dos teores dos EPTs, visto que, segundo Santos e Alleoni (2013), os EPTs correlacionam-se fortemente com os óxidos de ferro presentes na fração argila dos solos. Como a se SM se mostra sensível em detectar as variações dos teores de ferro nos solos, espera-se que a mesma seja sensível em detectar as variabilidades dos teores dos EPTs que estão adsorvidos a estes óxidos. A relação entre os teores dos EPTs e os parâmetros magnéticos tem sido estudada por alguns autores, e a forte relação entre a SM com os teores dos EPTs foi comprovada por análises de dados químicos e magnéticos (Heller et al., 1998). Morton-Bermea et al. (2009) encontraram correlações positivas entre os teores dos elementos Zn, Cd, Pd, Cr e Ni e a SM em seus estudos em solos do México.

As medições da SM têm-se tornado uma metodologia eficiente na construção de mapas de contaminação do solo (Hanesch e Scholger, 2002) porque é possível estabelecer grades de amostragem bastante densos e com alta precisão com uma simples medição. Por outro lado, ao se utilizarem metodologias tradicionais, seria difícil a determinação dos teores dos EPTs em um grande número de amostras (Lagacherie e McBratney, 2007) devido aos custos elevados.

Segundo Camargo et al. (2018), a determinação dos teores dos EPTs em um grande número de amostras, utilizando metodologias tradicionais de laboratório, dificulta o mapeamento destes elementos em grandes áreas e em escala detalhada. Porém, a predição dos teores dos EPTs, utilizando a SM, pode ser uma alternativa para o mapeamento. Modelos de predição dos teores dos EPTs foram satisfatoriamente calibrados, utilizando a SM para Latossolos localizados no interior do Estado de São Paulo e originados da formação Arenito, e apresentaram coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,7 (Camargo et al., 2018).

2.4 Espectroscopia de reflectância difusa na estimativa de atributos pedoindicadores

A Espectroscopia de reflectância difusa (ERD) é uma técnica indireta, de eficiência comprovada, utilizada na avaliação dos atributos do solo, com custo e impactos ambientais relativamente baixos. O interesse na ERD como metodologia indireta de quantificação de atributos dos solos deve-se ao fato de esta técnica apresentar muitas vantagens em relação aos métodos tradicionais. A análise espectral consiste em uma análise rápida, econômica, sem uso de reagentes químicos e destruição das amostras (Brown et al., 2006; Viscarra Rossel et al., 2006). A ERD pode estimar os teores de óxidos de ferro por meio de metodologias estudadas por Barrón e Torrent (1986), Scheinost et al. (1998), Almeida et al. (2003) e Fernandes et al. (2004).

Por meio das bandas espectrais obtidas pela ERD, é possível correlacioná-las com os atributos do solo e, desta maneira, quantificá-los de forma indireta. Há diversos atributos que podem ser correlacionados com a ERD, entre os quais se destacam a umidade e o teor de matéria orgânica. Estimativa de macro e micronutrientes em solos (Islam et al., 2003), características físicas (Sorensen e Dalsgaard, 2005; Araújo et al., 2015), propriedades bioquímicas (Cohen et al., 2007) e óxidos de ferro (Barrón e Torrent, 1986; Scheinost et al., 1998; Fernandes et al., 2004; Bahia et al., 2015a) também têm sido realizadas por meio da ERD. Dessa maneira, a utilização da ERD abre novos caminhos em relação aos métodos convencionais de análise do solo.

O sucesso do uso da espectroscopia na predição dos teores dos EPTs do solo foi abordado em revisões recentes, como, por exemplo, as elaboradas por Shi et al. (2014) e Horta et al. (2015). A predição dos teores dos elementos As, Pb, Zn e Cu, utilizando a ERD, foi obtida com sucesso em uma área da China predominantemente ocupada por Cambissolos (Wang et al., 2014). Porém, a caracterização da variabilidade espacial dessas estimativas não foi avaliada nas pesquisas destes autores. Araújo et al. (2014) avaliaram a predição de Cr nas faixas espectrais Vis+Nir (espectroscopia no visível e espectroscopia no infravermelho próximo) e Mir (infravermelho médio) e observaram que os melhores modelos foram calibrados no Mir.

Camargo et al. (2018) mostraram a eficácia da ERD nas estimativas dos teores dos EPTs nos Latossolos, inclusive esta técnica apresentou bons resultados nas estimativas dos teores dos EPTs em áreas comerciais, uma vez que o mapa dos

metais determinado em laboratório foi muito semelhante àquele obtido por estimativa realizadas pela ERD. Estes mesmos autores observaram que os modelos calibrados na faixa do Vis+Nir apresentaram calibrações satisfatórias para a maioria dos EPTs estudados, sugerindo que a utilização de equipamentos mais baratos e portáteis podem gerar resultados aceitáveis e facilitar a obtenção de amostras para fins de mapeamento em grandes áreas e em escala detalhada.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição da área de amostragem

O estudo foi realizado no Município de Luiz Antônio, nordeste do Estado de São Paulo, Brasil. As coordenadas geográficas são -21°34'34,69" S e -47°40'10,41" W. O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo megatérmico, tropical com estação seca de inverno (Aw) e precipitação média de 1.400 mm, com chuvas concentradas no período de novembro a fevereiro. Esta área está inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista, próxima ao limite das Cuestas Basálticas, no divisor litoestratigráfico arenito-basáltico.

A área tem 500 ha e três materiais de origem relacionados à transição, Basalto do Grupo São Bento, Formação Serra Geral, Depósito Colúvio Eluvionar (DCE) e Arenito Botucatu (CPRM, 2012) (Figura 1).

A formação Serra Geral abrange toda a região Centro-Sul do Brasil, recobrendo parte da Bacia do Paraná. Trata-se de uma província magmática relacionada aos derrames de magna (CPRM, 2012). A formação Botucatu, de origem eólica, apresenta solos de arenitos, homogêneos e de cores avermelhadas (Washburne, 1930), às vezes apresentando coloração acastanhada e muito raramente amarelada (Azevedo et al., 1981). Os materiais de origem do DCE foram formados por depósitos de sedimentos de diversos tamanhos, principalmente ao longo de vertentes e cursos d'água (CPRM, 2012).

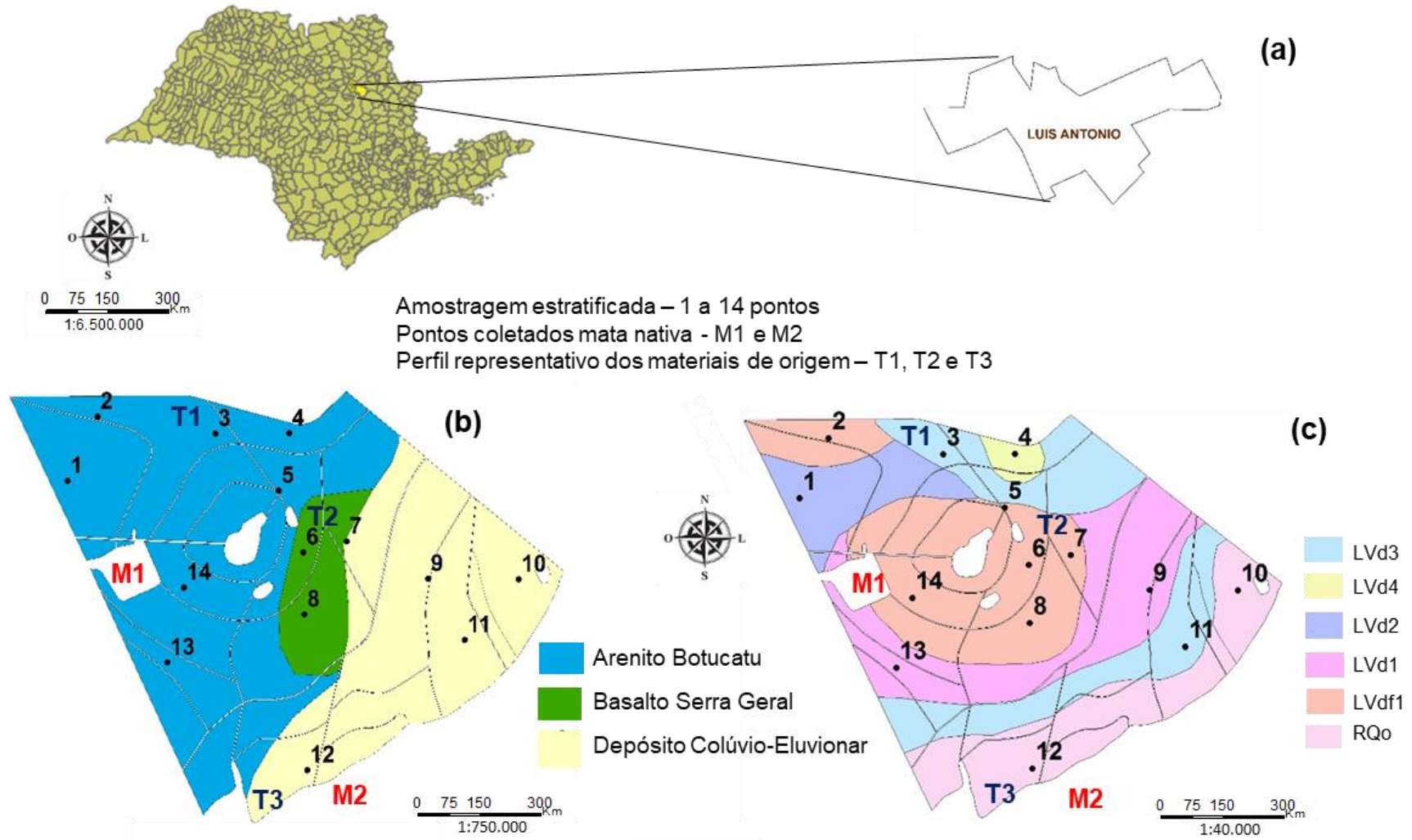


Figura 1. Mapa de localização da área experimental (a); mapa geológico (b); mapa pedológico (c).

Os solos foram classificados, de acordo com o levantamento realizado pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) (escala 1:40.000), como Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa (LVdf1); Latossolo Vermelho distrófico, textura arenosa/média (LVd4); Latossolo Vermelho distrófico, textura média (LVd3); Latossolo Vermelho distrófico, textura média/argilosa (LVd2), Latossolo Vermelho distrófico, argilosa (LVd1) e Neossolo Quartzarênico Órtico (RQo) (Figura 1) (Embrapa, 2006). Atualmente, a área é cultivada com cana-de-açúcar, sob sistema de colheita mecanizada de cana crua há mais de 10 anos. A Tabela 1 apresenta os atributos físicos, químicos, mineralógicos e SM dos perfis representativos de cada geologia presente na área

Tabela 1. Atributos físicos, químicos, mineralógicos e Suscetibilidade magnética de três perfis representativos de cada material de origem.

Hor	Prof.	pH	MO	Ca	Mg	SB	CTC	V%	Argila	Silte	Areia	SM	Hm	Gt	Ct/(Ct+Gb)
m			g dm ⁻³	-----	mmol _c dm ⁻³ ----				-----	g kg ⁻¹ -----					
Perfil 1 (T1) – Latossolo Vermelho distrófico textura média - Arenito Botucatu															
A1	0,0-0,2	5,4	18,5	22,7	7,3	31,1	5,3	58,8	239,0	17,6	743,4	8,2	10,7	1,5	0,36
B	0,7-2,0	5,1	8,6	5,6	3,1	8,8	2,8	30,9	283,0	7,9	709,1	10,7	50,3	2,0	0,43
Perfil 2 (T2) – Latossolo Vermelho distrófico textura argilosa - Basalto Serra Geral															
A1	0,0-0,15	5,8	31,6	39,5	19,7	60,3	8,3	72,8	610,0	146,9	243,1	60,0	100,1	25,8	0,21
B	0,6-2,0	5,3	10,3	3,9	0,9	4,9	2,7	18,0	670,5	151,5	173,5	67,3	95,1	30,6	0,21
Perfil 3 (T3) – Neossolo quartzarênico órtico - Deposito Colúvio Eluvionar															
A1	0,0-0,2	5,3	14,7	17,3	8,0	25,5	4,3	58,8	109,0	17,2	873,8	0,6	5,0	2,0	0,80
A2	0,2-0,4	5,5	14,2	13,0	3,7	16,8	3,6	46,9	129,0	17,6	853,4	0,4	3,6	1,7	0,76
C	0,4-2,0	5,3	8,3	6,9	2,1	9,2	2,7	33,9	148,0	12,5	839,5	0,5	4,5	3,3	0,82

Hor: horizonte; Prof: profundidade de coleta do solo; MO: matéria orgânica; pH: potencial hidrogeniônico em CaCl₂ 0,01 M; Ca: cálcio; Mg: magnésio; S: soma de bases; CTC: capacidade de troca catiônica; SM: Suscetibilidade magnética em baixa frequência (10⁻⁶ m³ kg⁻¹); Hm: hematita determinada pelo DRX; Gt: goethita determinada pelo DRX; Ct/(Ct+Gb): razão caulinita / caulinita+gibbsita determinada pelo DRX.

Quatorze pontos estratégicos, baseados nos mapas geológicos, pedológicos e magnéticos, foram selecionados para a coleta de amostras de solo estratificadas. Nestes 14 pontos estratégicos, foram coletadas amostras de solos nas profundidades de 0,0-0,20 m; 0,20-0,40 m; 0,40-0,60 m e 0,60-0,80 m, totalizando 56 amostras de solo (banco de dados 1). Para a avaliação da variabilidade espacial dos teores dos EPTs, 174 amostras de solo foram coletadas ao longo de toda a área de estudo (500 hectares), nas profundidades de 0,0-0,20 m e 0,20-0,40 m, a cada 5 hectares (banco de dados 2). Com o objetivo de compreender a influência antrópica nesses solos, amostras de solo nas profundidades de 0,0-0,20 m e 0,60-0,80 m foram coletadas em duas matas nativas (Figura 1), uma localizada na área de domínio da formação Serra Geral (Basalto) e a outra no Depósito Colúvio Eluvionar.

3.2 Análises granulométricas e químicas

As amostras foram secas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha para a determinação do teor de matéria orgânica (MO), de acordo com o método descrito por Claessen (1997). Os atributos químicos do solo (pH, Ca, Mg e K) e a capacidade de troca catiônica (CTC) foram determinados de acordo com Raij et al. (2001). A granulometria do solo foi determinada de acordo com Claessen (1997).

A extração dos teores dos EPTs foi realizada nas amostras de solo do banco de dados 1 e nas amostras da mata nativa, pelo método 3051A (USEPA, 1996). A extração das amostras foi realizada em sistema fechado em forno de micro-ondas. As amostras foram vertidas para balões de 25 mL, passando por papel-filtro de filtração lenta, e o volume dos balões foi completado com água ultrapura. Os teores dos EPTs Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Cd e Pb foram determinados por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES).

3.3 Análises mineralógicas

Para as 56 amostras do banco de dados 1 e as amostras da mata nativa, foram determinados os teores de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (Fed), seguindo a metodologia de Mehra e Jackson (1960), com a temperatura de extração de 25° C por 16 horas; os teores de ferro extraídos por oxalato ácido de amônio (Feo), nessas mesmas amostras, foram determinados seguindo metodologias descritas por McKeague e Day (1966).

As amostras de solo do banco de dados 1 foram tratadas com NaOH 5 mol L⁻¹ e submetidas a agitação mecânica por 10 minutos; para a dispersão das partículas. Após esse tratamento prévio, a fração areia foi retirada em peneira de 0,05 mm. A separação da fração silte e areia ocorreu por centrifugação (1.600 rpm), e o tempo da operação foi determinado pela temperatura das amostras no momento da análise. A suspensão de argila foi floculada com HCl concentrado e centrifugada (2.000 rpm, por 2 minutos). A caracterização da goethita (Gt) e da hematita (Hm), por meio da difratometria de raios x (DRX), foi realizada após tratamento da fração argila com NaOH 5 mol L⁻¹ (1g de argila/100 mL de solução), para a concentração das mesmas,

segundo método de Norrish e Taylor (1961), modificado por Kämpf e Schwertmann (1982).

Para a manutenção de concentração mínima de ácido silícico na solução de NaOH 5 mol L⁻¹, foram adicionados 10% em peso de sílica gel moída, evitando mudanças na substituição por alumínio e cristalinidade da goethita (Kämpf e Schwertmann, 1982). Para evitar que a leitura dos difratogramas fosse dificultada pela sodalita, as amostras foram lavadas com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ (1g de argila /100mL de solução), em agitação por 4 horas. A correção dos desvios no posicionamento (d) dos reflexos estudados foi realizada acrescentando às amostras 10% em peso de cloreto de sódio moído e peneirado em malha de 0,10 mm, antes da difração.

A difração de raios X foi realizada com as amostras preparadas pelo método do pó, em aparelho MINIFLEX equipado com cátodo de Cu, para a difração da Hm e Gt. A velocidade de varredura empregada foi de 1°2^θ minuto⁻¹ e amplitude de 23 a 49°. Os reflexos da hematita (012 e 110) e da goethita (110 e 111) foram utilizados para avaliação mineralógica.

Na caracterização da Ct e da Gb, a fração argila foi submetida a eliminação dos óxidos de ferro pelo método ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), segundo Mehra e Jackson (1960), e peneirada em malha de 0,10 mm. A razão Ct/(Ct+Gb) foi calculada empregando-se as áreas dos reflexos da Ct (001) e da Gb (002) dos difratogramas.

3.4 Suscetibilidade magnética (SM)

A SM foi determinada em Terra Fina Seca ao Ar em todas as amostras de solo coletadas (banco de dados 1 e 2), em baixa frequência (0,47 kHz), utilizando medidor MS2, da Bartington Instruments Ltda. O qual foi acoplado a um sensor de laboratório MS2B de duas frequências.

3.5 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Para as análises de Espectroscopia de reflectância difusa (ERD), as amostras de solo do banco de dados 2 foram trituradas em almofariz de ágata para

homogeneização do solo. Os solos foram escaneados no visível (VIS) (380 a 800 nm), utilizando o equipamento Perkin Elmer Lambda 950, equipado com esfera integradora, a cada 0,5 nm, fazendo uma varredura no intervalo de 380 a 800 nm.

O poder de predição da ERD, a partir da determinação dos teores dos óxidos de ferro (Hm e Gt), foi estimado a partir da PLSR. A análise de regressão entre os óxidos de ferro obtidos pela DRX e por ERD pode ser observada na Figura 2, que foi obtida a partir de 14 amostras, confirmando a correlação positiva entre estas duas técnicas para a obtenção da Hm ($R^2 = 0,95$) e da Gt ($R^2 = 0,74$).

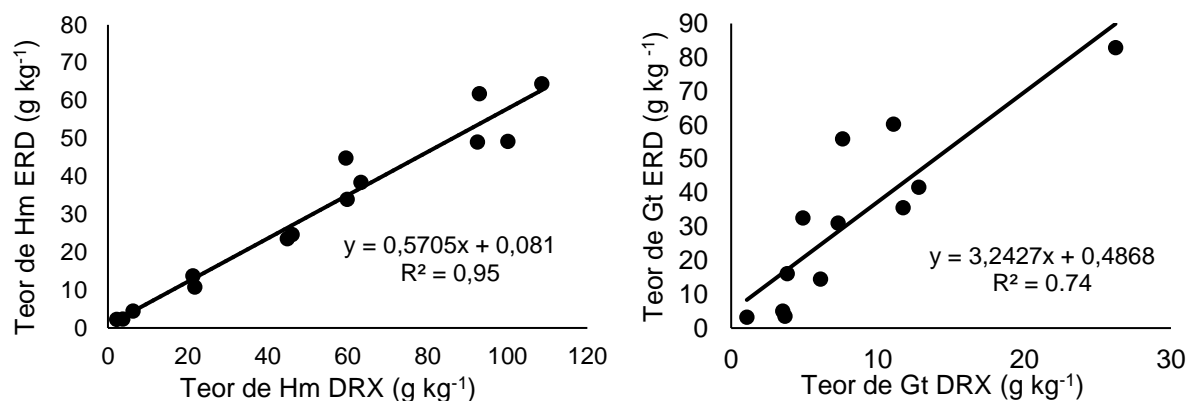


Figura 2. Modelos de regressão entre os teores de hematita (Hm) e goethita (Gt) obtidos por difratometria de raios x (DRX) e Espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

3.6 Análise dos dados

Os resultados das análises de laboratório das amostras de solo do banco de dados 1 foram submetidos à estatística descritiva, calculando-se média, máximo, mínimo e coeficiente de variação. Os coeficientes de correlação de Pearson foram calculados entre os teores dos EPTs e os atributos estudados.

Foi calculado o fator de enriquecimento do solo de acordo com Facchinelli et al. (2001). Este fator é definido a partir da divisão entre a concentração de determinado elemento na camada de 0,0-0,20 m, pela sua concentração na camada de 0,60-0,80 m.

A calibração de modelos de predição utilizando a ERD foi realizada via regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR). A PLSR é uma técnica de análise multivariada dos dados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis resposta (Y)

com diversas variáveis independentes (X), baseada no uso de fatores (“PLS factors”). No presente trabalho, a matriz X é formada por valores de reflectância em diversos comprimentos de onda na região do VIS (380 a 800 nm) e a matriz Y formada por teores de EPTs.

As calibrações e validações quimiométricas (utilizando o procedimento de validação cruzada “leave-one-out”) foram realizadas com o conjunto de dados para calibração (N=24), após a conversão dos valores de reflectância em absorbância [Log10(1/Reflectância)]. Os pré-tratamentos empregados para ambas as faixas espectrais foram o SNV (“standard normal variate”), centralização da média (“mean centre”), primeira derivada (1st derivation) e filtro mediano (median filter). O número mínimo de fatores PLSR foi escolhido para minimizar o RMSE na validação cruzada. A análise PLSR foi realizada pelo software Parles 3.1 (Viscarra Rossel, 2008) e utilizada para relacionar os espectros com os teores dos elementos estudados. A acurácia da calibração dos modelos foi avaliada pelo coeficiente de determinação ajustado (R²_{adj}), desvio do erro padrão (SDE) e pelo desvio residual da predição (RPD), calculado pela razão entre desvio padrão (SD) e a raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos (RMSE) dos dados originais.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (1)$$

Em que, N é o número de amostras; \hat{y}_i é o valor estimado, e y_i é o valor observado, ou seja, aquele obtido por análises laboratoriais.

Modelos de predição dos teores dos EPTs, utilizando a SM como variável preditora, foram calibrados utilizando regressão linear múltipla (RLM). A acurácia da calibração via RLM foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R²) (Li e Heap, 2008).

A análise multivariada de componentes principais foi utilizada com o intuito de entender a relação entre os atributos físicos, químicos e mineralógicos e suas relações com a geologia e a pedologia. Os dados foram padronizados, apresentando média nula e variância unitária. A seleção do número de componentes principais foi realizada com base no critério de Kaiser, utilizando-se aqueles com autovalores superiores a 1 (Kaiser, 1958). A análise de agrupamento foi realizada pelo método hierárquico, sendo a distância euclidiana utilizada como medida de semelhança, e o método de Ward,

como estratégia de agrupamento. O resultado da análise de agrupamento foi apresentado graficamente por meio do dendograma.

Os teores dos EPTs foram preditos nas amostras do banco de dados 2, utilizando os modelos de predição calibrados com maior acurácia. Para caracterizar a variabilidade espacial dos valores preditos pela SM, argila e ERD dos teores dos EPTs, foi utilizada a análise de geoestatística (Isaaks e Srivastava, 1989). Variogramas experimentais relacionando o vetor distância à semivariância foram construídos, e modelos foram ajustados. A modelagem do variograma experimental foi baseada na teoria das variáveis regionalizadas, o qual é estimado pela equação:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad (2)$$

Em que, $\hat{\gamma}(h)$ é a semivariância experimental para uma distância de separação h ; $z(x_i)$ é o valor da propriedade no ponto i , e $N(h)$ é o número de pares de pontos separados pela distância h . O variograma representa a continuidade espacial das variáveis como função das distâncias entre duas localizações. Os teores dos EPTs dos locais não amostrados foram interpolados pela krigagem ordinária, para a construção de mapas de padrão espacial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do solo

Os teores de argila variaram de 85 a 684 g kg⁻¹, e os teores de areia de 186 a 902 g kg⁻¹. A maior quantidade de areia foi observada nos solos originários do DCE, e de argila, nos solos de origem basáltica (Tabela 2). Os valores de pH, CTC e V% variaram de 4,21 a 6,1, 26,65 a 77,15 mmol_c dm⁻³ e de 12,25 a 83,17%, respectivamente, enquanto os teores de MO variaram de 9,66 a 29,75 g dm⁻³ (Tabela 2). Os valores de pH foram muito semelhantes entre as três geologias, e os maiores teores de MO e CTC foram constatados nos solos de basalto (21,78 g dm⁻³ e 55,70 mmol_c dm⁻³, respectivamente).

Tabela 2. Estatística descritiva dos atributos físicos e químicos de acordo com a geologia da área estudada.

Atributo	Geologia	Média	Máximo	Mínimo	CV (%)
Argila (g kg ⁻¹)	Basalto*	536,37	683,99	362,00	22,05
	DCE**	139,5	232,99	85,00	37,62
	Botucatu**	344,50	476,00	216,00	23,17
Areia (g kg ⁻¹)	Basalto	371,04	633,46	186,24	45,01
	DCE	850,82	901,60	754,86	6,06
	Botucatu	623,266	759,66	479,68	14,36
MO (g dm ⁻³)	Basalto	21,78	29,75	13,93	24,31
	DCE	13,81	22,04	9,66	26,18
	Botucatu	17,23	23,25	12,41	23,13
pH CaCl ₂	Basalto	5,00	5,4	4,76	4,46
	DCE	5,20	6,1	4,47	10,27
	Botucatu	5,06	5,55	4,21	8,57
CTC (mmol _c dm ⁻³)	Basalto	55,70	77,15	38,28	26,85
	DCE	36,41	59,39	26,65	27,90
	Botucatu	44,72	61,33	31,63	23,08
V%	Basalto	42,23	63,64	29,00	30,45
	DCE	50,86	83,17	18,56	38,17
	Botucatu	46,12	62,76	12,25	35,04
Feo (g kg ⁻¹)	Basalto	4,38	7,17	2,02	37,25
	DCE	1,25	2,45	0,77	40,21
	Botucatu	2,64	3,86	1,87	23,92
Fed (g kg ⁻¹)	Basalto	77,00	91,41	45,812	24,33
	DCE	10,53	20,70	4,73	67,11
	Botucatu	48,81	75,64	33,98	30,10
Hm (g kg ⁻¹)	Basalto	90,44	108,63	59,93	23,56
	DCE	11,06	21,87	2,18	87,53
	Botucatu	61,28	92,51	44,91	31,40
Gt (g kg ⁻¹)	Basalto	20,66	32,58	11,06	50,55
	DCE	3,62	6,07	1,07	48,96
	Botucatu	9,57	16,35	4,88	47,22
Ct/(Ct+Gb)	Basalto	0,24	0,37	0,18	36,57
	DCE	0,70	0,87	0,52	19,25
	Botucatu	0,27	0,45	0,18	38,53
SM (10 ⁻⁶ m ³ kg ⁻¹)	Basalto	47,40	62,15	23,57	32,28
	DCE	2,30	6,64	0,42	101,95
	Botucatu	22,25	32,92	9,33	33,94

MO: matéria orgânica; pH: potencial hidrogeniônico; CTC: capacidade de troca catiônica; V%: saturação por bases; Feo: ferro extraído por oxalato ácido de amônio; Fed: ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato; Hm: hematita obtida pelo DRX; Gt: goethita obtida pelo DRX; Ct/(Ct+Gb): razão caulinita/ caulinita + gibbsita obtido Pelo DRX; SM: Suscetibilidade magnética em baixa frequência e CV: coeficiente de variação. Sendo *n=8 e **n=10

De acordo com a Tabela 2, os teores de Hm variaram de 2,18 a 108,63 g kg⁻¹, e os teores de Gt variaram de 1,07 a 32,58 g kg⁻¹. Já os teores de ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato (Fed), relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogenéticos, ou seja, ferro encontrado nos compostos cristalinos, variaram de 4,73 a 91,41 g kg⁻¹. Os teores de ferro extraído por oxalato ácido de amônio (Feo), relativo aos óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade (ferro encontrado nos compostos amorfos e em formas orgânicas), variaram entre 0,77 e 7,17 g kg⁻¹.

Observa-se pelos dados da Tabela 2 que os maiores teores Hm, Gt, Fed e Feo foram obtidos nos solos de basalto, formação Serra Geral, indicando que a rocha rica em ferro, associada ao maior grau de intemperismo, favorece a formação da Hm. Por outro lado, os solos com baixos teores de Fe, principalmente Fed, e menos intemperizados condicionaram a formação da Gt (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Cornell e Schwertmann, 1996).

Em relação à razão $Ct/(Ct+Gb)$, observa-se uma variação de 0,18 a 0,87 (Tabela 2). Os solos cujo material de origem é o arenito apresentam concentrações de $Ct/(Ct+Gb)$ próximas a um, o que foi observado no DCE (0,70). Estes solos são de textura arenosa, constituídos principalmente por quartzo (SiO_2) que, durante a pedogênese, é dissolvido, disponibilizando a sílica para o meio, impedindo desta maneira a formação da Gb (Lepsch et al., 1977; Furian et al., 2002). Além disso, o silício presente na solução do solo reorganiza-se com o alumínio, formando Ct em detrimento da Gb (Vidal-Torrado et al., 2005). Por outro lado, Silva (2016), estudando solos do Planalto Ocidental Paulista, conclui que a relação $Ct/(Ct+Gb)$ tende a ser menor em regiões de basalto do que em regiões de origem sedimentar.

Em relação à SM, altos valores foram verificados para os solos de basalto (média de $47,40 \cdot 10^{-6} m^3 kg^{-1}$). Solos de origem basáltica, pertencentes ao material de origem Serra Geral, apresentam elevados teores de SM devido ao derramamento de magma com altas concentrações de ferro sob altas temperaturas, favorecendo a formação da magnetita e da maghemita (Preetz et al., 2009). Por outro lado, os materiais do DCE e do Botucatu apresentaram valores médios iguais a $2,30 \cdot 10^{-6} m^3 kg^{-1}$ e $22,25 \cdot 10^{-6} m^3 kg^{-1}$, respectivamente, menores que do basalto. Os materiais de origem do DCE foram formados por depósitos de sedimentos de diversos tamanhos, localizavam-se principalmente ao longo de vertentes e cursos d'água e apresentam menores teores de óxidos de ferro, o que promove menores valores de SM.

Com relação aos teores dos EPTs, observa-se que os menores teores de Ba, em todas as amostras, foram encontrados na profundidade de 0,60-0,80 m, inclusive nos pontos da mata nativa e em todas as geologias da área (Tabela 3 e 4). O teor médio de Ba, nas duas profundidade (0,0-0,20 e 0,60-0,80 m), no basalto, foi de $13,66 mg kg^{-1}$, para o DCE foi de $4,26 mg kg^{-1}$ e para o Botucatu foi de $7,84 mg kg^{-1}$ (Tabela

3), e todos estes teores foram menores do que os encontrados por Nogueira et al. (2018), em solos do Estado de São Paulo (54,1 mg kg⁻¹ Ba).

Tabela 3. Média dos teores dos elementos potencialmente tóxicos agrupados de acordo com a geologia da área experimental.

Elemento (mg kg ⁻¹)	Material de origem dos solos		
	Basalto	DCE	Arenito Botucatu
Bário (Ba)	13,66	4,26	7,84
Cobalto (Co)	15,70	1,76	8,16
Crômio (Cr)	12,12	3,98	10,54
Cobre (Cu)	40,05	11,45	31,89
Níquel (Ni)	13,02	1,16	5,79
Chumbo (Pb)	3,97	1,64	3,50

Os elementos Co, Cr, Cu e Ni apresentaram os maiores teores nos solos de basalto, com teores médios de 15,70; 12,12; 40,05 e 13,02 mg kg⁻¹, respectivamente. Já os menores teores foram encontrados nos solos do DCE, com médias de 1,76 mg kg⁻¹ para Co, 3,98 mg kg⁻¹ para Cr, 11,45 mg kg⁻¹ para Cu e 1,16 mg kg⁻¹ para Ni (Tabela 3). Teores médios intermediários foram verificados nos solos originados do Botucatu, sendo Co, Cr, Cu e Ni de 8,16; 10,54; 31,89 e 5,79 mg kg⁻¹, respectivamente. As médias obtidas para estes EPTs, neste trabalho, são menores que as obtidas por Campos et al. (2003), que trabalharam com 19 Latossolos de referência do Brasil e encontraram teores médios de 0,66; 65; 18; 22 g kg⁻¹ e 39 mg kg⁻¹ para Cd, Cu, Ni Pb e Zn, respectivamente.

Os teores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção do método para todas as amostras de solos (Tabela 4). Este mesmo comportamento foi observado pela Cetesb (2001) para solos do Estado de São Paulo. Esse fato está relacionado aos teores de Cd na natureza, apresentando teor total médio de Cd na crosta terrestre 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 (USEPA, 1992).

Além disso, o pH altera diretamente a dinâmica do Cd no solo (Naidu et al., 1994), pois sob condições ácidas, o Cd aumenta sua solubilidade e é muito pouco adsorvido pelos coloides orgânicos e minerais do solo, principalmente devido à sua baixa afinidade com óxidos de ferro (Kabata- Pendias e Pendias, 2001; Ross, 1994).

Tabela 4. Valores da Suscetibilidade magnética e os teores dos elementos potencialmente tóxicos das amostras estratificadas e dos solos de mata nativa.

Prof m	Ba	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Cd	SM 10 ⁻⁶ m ³ kg ⁻¹
Mata 1 – Latossolo Vermelho distroférico. textura argilosa (LVdf1)									
0,00-0,20	24,3	21,5	11,7	36,8	< 1	14,5	5,15	< 0,1	45,78
0,60-0,80	16,5	22,9	11,5	39,8	< 1	13,6	6,39	< 0,1	54,27
Mata 2 – Neossolo quartzarênico órtico (RQo)									
0,00-0,20	2,15	< 1	2,06	2,05	< 1	< 1	1,82	< 0,1	0,80
0,60-0,80	1,82	1,01	4,09	2,37	< 1	< 1	2,67	< 0,1	0,61
P1 – Latossolo Vermelho distrófico. textura média/ argilosa (LVd2)									
0,00-0,20	6,94	4,49	7,95	37,8	< 1	3,14	3,76	< 0,1	9,33
0,60-0,80	2,37	4,51	6,87	31,6	< 1	2,79	3,40	< 0,1	11,25
P2 – Latossolo Vermelho distroférico. textura argilosa (LVdf1)									
0,00-0,20	12,4	10,2	19,1	52,1	< 1	7,40	6,21	< 0,1	30,38
0,60-0,80	5,43	9,37	14,1	47,4	< 1	6,28	5,02	< 0,1	32,92
P3 – Latossolo Vermelho distrófico. textura média (LVd3)									
0,00-0,20	5,60	1,64	4,79	24,9	< 1	1,02	1,86	< 0,1	3,42
0,60-0,80	1,26	1,79	5,69	21,0	< 1	0,99	2,87	< 0,1	4,48
P4 – Latossolo Vermelho distrófico. textura arenosa/média (LVd4)									
0,00-0,20	2,66	< 1	1,86	17,0	< 1	< 1	< 1	< 0,1	0,60
0,60-0,80	1,58	< 1	1,81	18,3	< 1	< 1	1,02	< 0,1	0,67
P5 – Latossolo Vermelho distroférico. textura argilosa (LVdf1)									
0,00-0,20	15,9	12,2	5,95	19,5	< 1	7,32	1,68	< 0,1	21,46
0,60-0,80	13,7	14,9	7,97	24,1	< 1	9,95	1,51	< 0,1	25,46
P6 – Latossolo Vermelho distroférico. textura argilosa (LVdf1)									
0,00-0,20	10,3	10,3	7,47	34,4	< 1	7,2	3,41	< 0,1	23,57
0,60-0,80	5,84	8,75	7,05	31,7	< 1	5,6	3,59	< 0,1	24,97
P7 – Latossolo Vermelho distroférico. textura argilosa (LVdf1)									
0,00-0,20	12,2	13,9	12,5	38,0	< 1	13,2	3,48	< 0,1	44,56
0,60-0,80	10,2	14,7	13,0	39,1	< 1	14,2	3,49	< 0,1	50,96
P8 – Latossolo Vermelho distroférico. textura argilosa (LVdf1)									
0,00-0,20	5,72	7,70	8,86	15,5	< 1	5,82	2,05	< 0,1	19,36
0,60-0,80	3,97	8,11	8,03	18,3	< 1	6,65	1,97	< 0,1	23,86
P9 – Latossolo Vermelho distrófico. textura argilosa (LVd1)									
0,00-0,20	8,49	6,70	12,1	37,9	< 1	4,46	4,60	< 0,1	21,43
0,60-0,80	3,44	6,56	14,5	34,7	< 1	4,09	4,83	< 0,1	27,01
P10 – Neossolo quartzarênico órtico (RQo)									
0,00-0,20	20,9	< 1	3,79	15,0	< 1	< 1	1,52	< 0,1	0,82
0,60-0,80	2,14	< 1	4,93	13,1	< 1	< 1	1,69	< 0,1	0,50
P11 – Latossolo Vermelho distrófico. textura média (LVd3)									
0,00-0,20	4,75	2,05	8,15	9,85	< 1	1,39	2,93	< 0,1	4,90
0,60-0,80	1,70	2,34	6,21	10,5	< 1	1,23	2,18	< 0,1	6,64
P12 – Neossolo quartzarênico órtico (RQo)									
0,00-0,20	5,58	< 1	2,09	1,98	< 1	< 1	< 1	< 0,1	0,51
0,60-0,80	0,99	< 1	2,31	1,31	< 1	< 1	1,09	< 0,1	0,42
P13 – Latossolo Vermelho distrófico. textura argilosa (LVd1)									
0,00-0,20	11,90	14,5	18,1	53,2	< 1	18,3	3,97	< 0,1	55,46
0,60-0,80	7,46	12,5	14,6	46,9	< 1	14,9	3,38	< 0,1	60,60
P14 – Latossolo Vermelho distroférico. textura argilosa (LVdf1)									
0,00-0,20	25,0	19,8	13,2	46,3	< 1	16,6	2,87	< 0,1	56,90
0,60-0,80	12,9	18,2	12,1	34,3	< 1	12,1	3,93	< 0,1	62,15

Prof: profundidade de amostragem do solo; SM: Suscetibilidade magnética em baixa frequência (10⁻⁶ m³ kg⁻¹).

A média de teores de Pb para todas as formações geológicas, nos solos estudados, foi de 3 mg kg⁻¹ (Tabela 3), valor este bem abaixo do reportado pela Environmental Protection Agency (USEPA, 1992), de 10 mg kg⁻¹ de Pb em Latossolos e Neossolos do Espírito Santo (12,72 mg kg⁻¹) (Paye et al., 2010).

Os EPTs Ba, Cr, Pb e Cd apresentaram teores no solo abaixo do valor de referência de qualidade (VRQ), de 75; 40; 17 e 0,5 mg kg⁻¹, respectivamente, estabelecido pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) (Tabela 5). O VRQ indica a concentração de determinada substância no solo, do qual valores abaixo do VRQ definem o solo como limpo, caracterizando a concentração como natural e não proveniente de ação humana (CETESB, 2001).

Os teores de todos os EPTs avaliados neste estudo não apresentaram valores acima do valor de prevenção (VP) (Tabela 5), concentrações acima dos VPs indicam alterações prejudiciais à qualidade do solo. Os teores mais baixos dos EPTs, de maneira geral, foram observados nos solos do DCE (Tabela 3). Estes resultados estão de acordo com a composição mineralógica e pedológica destes materiais, já que apresentam elevados teores de areia (Tabela 2). Solos desenvolvidos de rochas sedimentares normalmente contêm menores teores de EPTs, se comparados com os solos derivados de rochas básicas, particularmente aquelas naturalmente ricas com EPTs (Paye et al., 2010).

Tabela 5. Valores de referência de qualidade e valores de prevenção estabelecidos pela Cetesb

Substância	Valor de Referência de Qualidade (VRQ)*	Valor de Prevenção (VP)*
Bário (Ba)	75	120
Cádmio (Cd)	<0,5	1,3
Chumbo (Pb)	17	72
Cobalto (Co)	13	25
Cobre (Cu)	35	60
Crômio (Cr)	40	75
Molibdênio (Mo)	<4	5
Níquel (Ni)	13	30

*CETESB, 2014

Por outro lado, para o Co, os pontos P5 (0,60-0,80 m), P7, P13 (0,0-0,20 m), P14 e a Mata 1 (Basalto) apresentaram VRQ acima de 13 mg kg^{-1} (Tabela 4). Para o Cu, os teores foram maiores que o VRQ (35 mg kg^{-1}) nas seguintes amostras: P1 (0,0-0,20 m), P2, P7, P9, P13, P14 (0,0-0,20 m) e na Mata 1 (Basalto). Para o Ni, os teores ficaram acima do VRQ (13 mg kg^{-1}) nos pontos P7, P13, P14 (0,0-0,20 m) e na Mata 1 (Basalto).

Os pontos com valores maiores que os VRQs estabelecidos pela CETESB se repetem, estando localizados sobre solos de basalto e nas duas profundidades (0,0-0,20 e 0,60-0,80 m). Esse comportamento indica que esses teores são característicos do material de origem destes solos, visto que até a mata nativa que está sobre o basalto apresentou teores semelhantes destes elementos aos dos solos cultivados nesta mesma formação geológica. Segundo Santos e Alleoni (2013), a substituição isomórfica do ferro por elementos como Ni, Cr, Co, Cu e Zn, nos óxidos de ferro, pode ser fonte importante de EPTs no solo, especialmente naqueles que apresentam elevados teores de óxidos de ferro, como os solos de basalto. Estes resultados são consistentes com os obtidos por Biondi et al. (2011), indicando que, mesmo sob condições climáticas severas, como as que ocorrem em regiões tropicais úmidas, o material de origem tem importante contribuição nos teores de EPTs presentes nestes solos.

Com o objetivo de verificar a influência antrópica dos EPTs nos solos estudados, foi calculado o fator de enriquecimento do solo de acordo com Facchinelli et al. (2001) (Figura 3). É pouco provável que um enriquecimento pedogenético natural produza valores maiores que dois. No entanto, valores de enriquecimento superiores a dois indicam uma importante ação antrópica. Pode-se observar, pela Figura 3, que todos os elementos estudados, com exceção do Ba, apresentaram fatores de enriquecimento menores do que dois; no entanto, para alguns pontos, os fatores de enriquecimento foram maiores do que aqueles obtidos pela linha-base das matas localizadas sob duas formações geológicas distintas (Basalto e DCE). Linhas de referência (linhas-base) foram construídas utilizando o conceito do fator de enriquecimentos para todos os EPTs e para todos os pontos de mata nativa, servindo como balizadores dos teores naturais de tais elementos nos solos estudados.

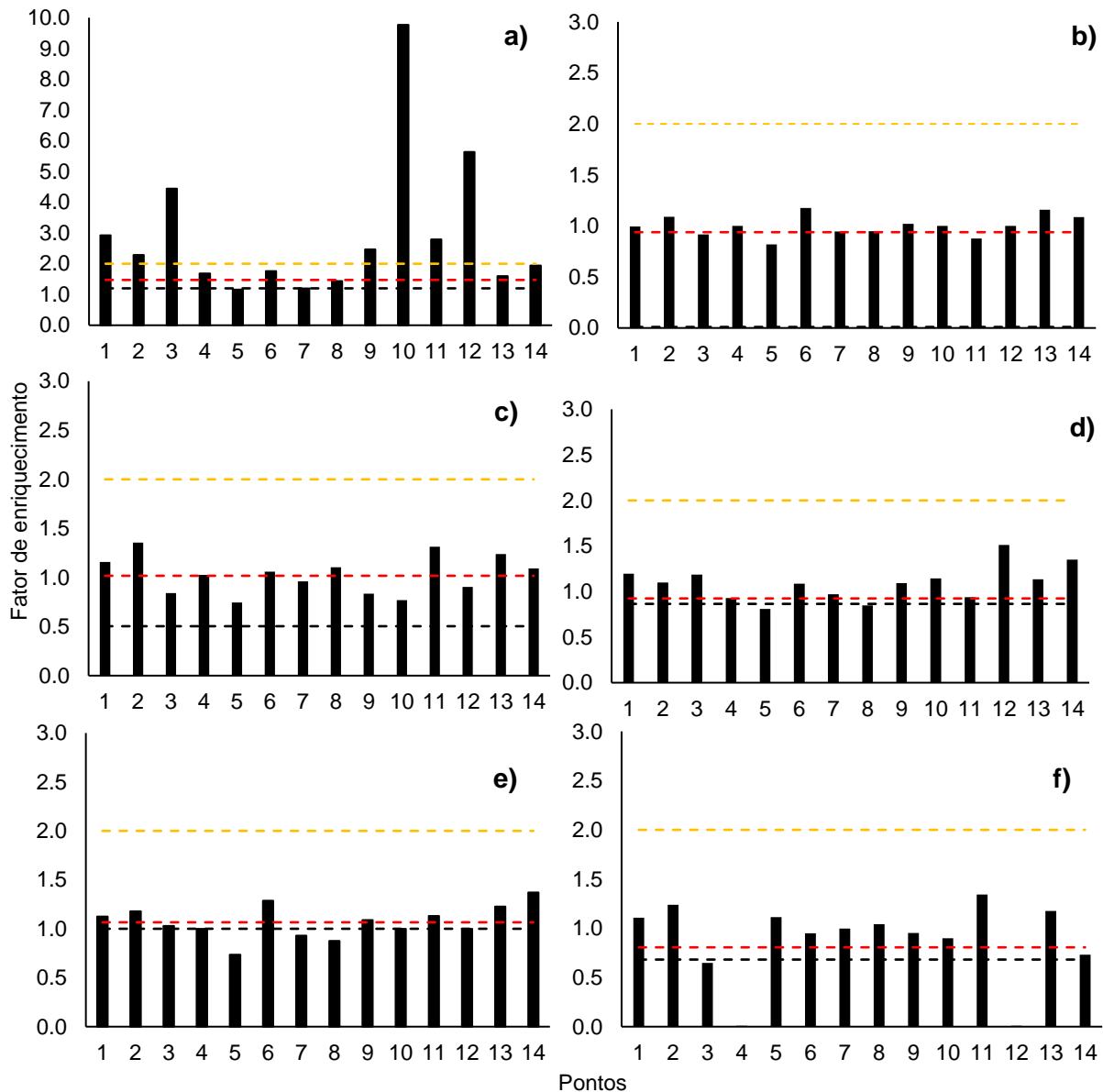


Figura 3. Fator de enriquecimento dos elementos potencialmente tóxicos. Sendo a) Ba; b) Co; c) Cr; d) Cu; e) Ni e f) Pb. Linha pontilhada vermelha representa o valor de referência obtido para a mata de Basalto. Linha pontilhada amarela representa o fator de enriquecimento igual a dois, e a linha pontilhada em azul escuro, o valor de referência obtido para a mata do DCE

Para este estudo, observou-se que o Ba apresentou fator de enriquecimento acima de dois para os pontos P1, P2, P3, P9, P10, P11 e P12, indicando possível origem antrópica, que ainda não chegou a valores comprometedores, pois estão abaixo do VRQ e VP estabelecidos pela CETESB. O fator de enriquecimento observado para as matas nativas 1 (Basalto) e 2 (DCE) são de 1,47 e 1,18, respectivamente. Há, portanto, um importante alerta a ser realizado quanto ao manejo

das práticas agrícolas nesta área, que podem estar aumentando os níveis de Ba nos solos estudados.

O Ba, assim como os demais EPTs, apresenta pouca mobilidade no solo e é incapaz de formar complexos solúveis com ácidos húmicos e fúlvicos (Who, 1990), sendo que sua adsorção nos solos ocorre a partir das superfícies presentes de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Entretanto, nem todo o Ba é facilmente disponível aos organismos, isso porque existem formas solúveis, insolúveis, inorgânicas e orgânicas do Ba no solo. Além disso, uma quantidade limitada de Ba é acumulada nas plantas, em função de sua baixa biodisponibilidade e de seu efeito nas atividades fisiológicas, que ainda são pouco conhecidos (Raghu, 2001). Porém, atividades antrópicas têm aumentado a concentração de Ba no solo e na água (Suwa et al., 2008), e seu efeito acumulativo nos organismos de seres humanos e animais é prejudicial à saúde (Senesi et al., 1999).

4.2 Correlações entre os teores dos elementos potencialmente tóxicos e os óxidos de ferro

O coeficiente de correlação de Pearson entre os grupos de elementos metálicos e os atributos de solo é apresentado na Tabela 6. Entre os metais, correlações muito fortes e significativas foram obtidas entre os elementos Ni e Co (R^2 0,94), Cr e Cu (R^2 de 0,86), Cr e Pb (R^2 de 0,85) e entre Pb e Cu, com R^2 de 0,81. Devido às reações de intemperismo e oxidação dos EPTs, os íons metálicos ficam livres na solução do solo, podendo associar-se a outros elementos, tais como o Ni e Co e com Pb e Cu (Alloway, 1995).

Os coeficientes de correlação de Pearson demonstraram que argila, MO, CTC, Fed, Feo, SM, Hm e Gt se correlacionaram positivamente com os teores dos EPTs estudados (Tabela 6). Santos e Alleoni (2013) também constataram correlação positiva entre os óxidos de ferro, argila e os teores dos elementos Co, Cu, Cr, Ni e Pb, em várias classes de solo. Segundo Camargo et al. (2018), os coeficientes positivos encontrados entre a argila e os óxidos de ferro com os teores dos EPTs ocorrem devido ao maior número de sítios de adsorção presentes nesta fração ativa do solo.

Os coeficientes para a razão Ct/Ct+Gb foram negativos para todos os teores dos EPTs estudados (Tabela 6). Segundo Gomes et al. (2001), em solos brasileiros, a caulinita não se correlacionou positivamente com a adsorção do Cu porque a caulinita com baixa CTC, normalmente, encontra-se bem cristalizada nos solos tropicais úmidos e com baixa superfície específica, o que contribui para a pequena adsorção destes cátions metálicos à superfície do mineral.

Tabela 6. Coeficientes de correlação de Pearson entre os atributos físicos, químicos, mineralógicos, Suscetibilidade magnética e os teores dos elementos potencialmente tóxicos.

	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Ba	1,00					
Co	0,65**	1,00				
Cr	0,37*	0,72**	1,00			
Cu	0,42*	0,70**	0,86**	1,00		
Ni	0,60*	0,94**	0,76**	0,73**	1,00	
Pb	ns	0,48**	0,85**	0,81**	0,44*	1,00
Areia	-0,48**	-0,90**	-0,86**	-0,81**	-0,95**	-0,61**
Argila	0,45*	0,90**	0,87**	0,82**	0,94**	0,65**
MO	0,69**	0,59**	0,66**	0,64**	0,71**	0,44*
pH	ns	ns	ns	ns	ns	ns
CTC	0,70**	0,54**	0,60**	0,58**	0,64**	0,42*
Fed	0,43*	0,89**	0,89**	0,84**	0,91**	0,71**
Feo	0,64**	0,88**	0,73**	0,71**	0,84**	0,56**
SM	0,53**	0,93**	0,81**	0,77**	0,96**	0,55**
Hm	0,69**	0,86**	0,90**	0,87**	0,89**	0,72**
Gt	0,68**	0,77**	0,69**	0,60*	0,75**	ns
Ct/Ct+Gb	-0,71**	-0,86**	-0,85**	-0,80**	-0,82**	-0,66*

ns: não significativo; * significativo a $p < 0,05$; ** significativo a $p < 0,01$. Sendo $n=28$ para todos os atributos utilizados, exceto para Hm e Gt, cujo $n=14$.

A areia também apresentou coeficientes negativos para todos os elementos. A correlação entre o pH e os teores dos EPTs não foi significativa e apresentou baixos coeficientes de correlação para todos os teores dos EPTs estudados, provavelmente devido ao extrator que foi utilizado na determinação dos teores dos EPTs. A MO apresentou coeficientes maiores que 0,64 para todos os EPTs, exceto para Co e Pb, cujo R^2 foi de 0,59 e 0,44, respectivamente. Para a CTC, os coeficientes ficaram abaixo de 0,60 para o Co, Cu e Pb.

Camargo et al. (2018) apontam que a MO tem baixa correlação com os teores dos EPTs devido ao seu baixo teor e à sua alta variação nos solos estudados, uma vez que os compostos de carbono são rapidamente mineralizados em condições de alta temperatura e umidade. Observou-se, ainda, baixa influência da CTC e do pH

com os teores dos EPTs estudados, que pode estar relacionada com o fato de os EPTs terem sido extraídos com ácido forte; portanto, determinando-se seus teores semitotais e não os teores disponíveis ao pH apresentado pelas amostras. Durante o processo de digestão utilizado para a extração dos teores dos EPTs, o pH do meio é capaz de extrair os elementos que estão adsorvidos aos sítios dos óxidos de ferro e de alumínio (Ure, 1995).

Para o Co, a SM apresentou o maior valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,93$), seguido da argila ($R^2 = 0,90$) e Fed ($R^2 = 0,89$). Para o Cr, a Hm apresentou a maior correlação ($R^2 = 0,90$), seguido do Fed ($R^2 = 0,89$) e argila ($R^2 = 0,87$). Para o Cu, o comportamento não foi muito diferente, sendo que a maior correlação foi obtida para a Hm ($R^2 = 0,87$), seguido do Fed ($R^2 = 0,84$) e da argila ($R^2 = 0,82$). Para o Ni, a maior correlação foi observada para a SM ($R^2 = 0,96$), seguido da argila ($R^2 = 0,94$) e do Fed ($R^2 = 0,91$). Por fim, para o Pb, o maior coeficiente foi observado para a Hm ($R^2 = 0,72$), seguido do Fed ($R^2 = 0,71$). Estes resultados indicam que os coeficientes de correlação entre a SM, Fed e Hm, e os teores dos EPTs foram muito semelhantes para os mesmos elementos relacionados.

A SM determina o magnetismo presente no solo. Nos solos ricos em óxidos de ferro ferrimagnéticos, como a magnetita e a maghemita, há um maior número de sítios de adsorção que são capazes de adsorver com maior facilidade os EPTs presentes nos solos (Camargo et al., 2018). Martínez et al. (1999) indicam que o aquecimento de ferridrita sintética levou a uma diminuição da adsorção do Pb, resultando na formação de Hm e Gt. A adsorção dos EPTs pela maghemita também foi comprovada pelos autores Sidhu et al. (1980) e Tuutijärvi et al. (2009). Portanto, a correlação entre a SM e os óxidos de ferro pode ser explicada devido à maior quantidade de sítios de adsorção da ferridrita ferrimagnética e maghemita, que adsorvem os EPTs com maior facilidade (Camargo et al., 2018).

Com o objetivo de melhor compreender a relação entre os teores dos EPTs e os demais atributos de solo estudados e identificar os grupos de amostras geoquimicamente semelhantes, foi realizada análise dos componentes principais (ACP) e análise hierárquica de agrupamentos (Figuras 4 e 5). Facchinelli et al. (2001), Critto et al. (2003) e Liu et al. (2006) exploraram com sucesso a relação entre os componentes principais e a pedologia, a bioquímica e os fatores antrópicos.

uma forte afinidade geoquímica entre estes metais. Por outro lado, MO, CTC e Ba ficam responsáveis pelas variações ao longo do segundo eixo (CP2), que são consideradas de pequeno significado, explicando apenas 17% dos dados (Figura 4). Juntos, eles representaram 84% de toda a variabilidade observada neste trabalho.

Com a análise do dendograma (Figura 5), foi possível separar sub-regiões geoquimicamente semelhantes, sendo uma sub-região sobre Basalto Formação Serra Geral (SG) (G1), associada principalmente às seguintes classes de solo: LVdf1 e LVd1 (Figuras 4 e 5) e que estão fortemente relacionadas aos atributos argila, Hm, Gt e aos teores dos EPTs Pb, Co, Cu, Cr e Ni. Foi identificada outra sub-região com geologia predominante sobre o DCE (G2) associada aos solos: LVd3, LVd4 e RQo, e com o atributo areia (Figuras 4 e 5), e outra que representa uma transição entre o DCE para o Arenito Botucatu (G3), estando fortemente associada ao solo LVd2 (Figuras 4 e 5).

4.3 Regressão linear múltipla (RLM) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR)

Modelos de predição dos teores dos EPTs foram calibrados via regressão linear múltipla (RLM) (Tabela 7), a partir dos atributos argila, SM e Fed, uma vez que estes atributos se mostraram altamente correlacionados (Tabela 6). Os modelos calibrados para a predição do Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, utilizando somente a SM como preditor, apresentaram R^2 ajustado de 0,41; 0,86; 0,64; 0,58; 0,91 e 0,28, respectivamente. Os menores valores do RMSE foram encontrados para Co, Cr, Ni e Pb, e os maiores valores para Ba e Cu. Vale ressaltar que, quanto menores forem os valores de RMSE, mais próximos serão os valores previstos dos valores observados.

A análise de regressão múltipla Stepwise, realizada por Camargo et al. (2018), demonstrou que a SM e o Fed, individualmente, foram os melhores preditores dos teores dos EPTs, pois quando dois ou mais atributos foram considerados juntos, não houve aumento do R^2 . Os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes para a SM aos encontrados por Camargo et al. (2018). Estes resultados são interessantes, uma vez que a SM é de rápida mensuração e não destrutiva, permitindo a leitura de um grande número de amostras rapidamente, viabilizando, assim, mapeamentos de grandes áreas em escala detalhada. Vale ressaltar que a SM detecta o potencial do

solo em ter maiores ou menores teores dos EPTs, sendo esta uma determinação indireta que demanda calibração prévia específica, realizada a partir de análises laboratoriais.

Tabela 7. Modelos calibrados para predição dos teores dos elementos potencialmente tóxicos nos solos baseado na Suscetibilidade magnética.

Modelos		R ² aju	RMSE
1	Ba = 0,15 x SM + 3,42	0,41**	5,19
2	Ba = 0,38 x SM – 0,026 x Arg + 6,87	0,43**	4,85
3	Ba = 0,34 x SM – 0,05 x Arg + 0,16 x Fed + 8,08	0,46**	5,19
4	Co = 0,28 x SM + 1,12	0,86**	2,24
5	Co = 0,36 x SM – 0,016 x Arg + 0,04 x Fed + 2,80	0,85**	2,20
6	Cr = 0,19 x SM + 4,45	0,64**	2,78
7	Cr = -0,26 x SM + 0,05 x Arg – 2,48	0,79*	2,25
8	Cr = -0,26 x SM + 0,032 x Arg + 0,12 x Fed -1,17	0,81**	1,95
9	Cu = 0,56 x SM + 15,30	0,58**	7,09
10	Cu = -0,25 x SM + 0,57 x Fed + 8,83	0,68**	7,83
11	Ni = 0,26 x SM - 0,07	0,91**	1,62
12	Ni = 0,29 x SM – 0,019 x Fed + 0,14	0,91**	1,61
13	Pb = 0,041 x SM + 1,89	0,28**	1,22
14	Pb = -0,10 x SM + 0,10 x Fed + 0,72	0,65**	0,83
15	Pb = -0,16 x SM + 0,01 x Arg + 0,07 x Fed – 0,42	0,68**	0,97

R² aju: coeficiente de determinação ajustado. Sendo SM: Suscetibilidade magnética (10⁻⁶ m³ kg⁻¹) em baixa frequência; Arg: argila (g kg⁻¹); Fed: ferro ditonito (g kg⁻¹) e n=28.

A adição do Fed e da argila nas regressões para a estimativa de Cr, Cu e Pb melhora o R² dos modelos de predição, quando comparada àqueles obtidos somente a partir da SM; isto porque, para estes elementos, foi necessário um maior número de fatores para a calibração adequada do modelo, já que os óxidos de ferro e de alumínio possuem elevada superfície específica e cargas negativas que podem ligar-se com facilidade a elementos como Cr, Co, Ni, Cu e Zn (Bowen, 1979).

A Tabela 8 apresenta os modelos de predição obtidos pela validação cruzada via regressão parcial por mínimos quadrados (PLSR), e as Figuras 7 e 8, os gráficos da validação cruzada dos melhores modelos calibrados. A acurácia da calibração via PLSR foi avaliada pelo coeficiente de determinação ajustado (R² aju), desvio do erro padrão (SDE) e pelo desvio residual da predição (RPD), calculado pela razão entre desvio padrão (SD) e a raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos (RMSE) dos dados originais.

Co, Cr, Ni e Pb apresentaram os melhores modelos calibrados (com maiores valores de R^2 ajustado, RPD e menores valores de RMSE e SDE). Co, Cr, Ni e Pb apresentaram os valores de RPD maiores que 2,0, o que é considerado excelente (Chang et al., 2001) e indica alta acurácia na predição do atributo em questão. O Ba apresentou um RPD de 1,91 que, segundo Viscarra Rossel et al. (2006), é um bom modelo, enquanto o Cu apresentou um RPD de 1,38, que representa um modelo justo, ou seja, que pode ser utilizado para a avaliação e correlação. Camargo et al. (2018), em seus estudos de predição dos teores dos EPTs, por meio da ERD (Lambda 950Vis/Nir), encontraram um R^2 ajustado de 0,78; 0,83; 0,62; 0,75 e 0,03 para Ba, Co, Cu, Ni e Pb, respectivamente, valores estes muito semelhantes aos obtidos neste trabalho, com exceção apenas do Pb.

Tabela 8. Resumo dos resultados obtidos por regressão parcial por mínimos quadrados (PLSR) dos atributos estudados.

Elemento	F	Validação cruzada			
		R^2 aju	SDE	RMSE	RPD
Ba	15	0,72	3,57	3,53	1,91
Co	4	0,80	3,07	3,02	2,33
Cr	11	0,76	2,30	2,27	2,12
Cu	7	0,47	11,32	11,14	1,38
Ni	10	0,74	2,91	2,87	2,04
Pb	15	0,76	0,76	0,75	2,13

Sendo: F: número de fatores utilizados no modelo; R^2 aju: coeficiente de determinação ajustado; SDE: desvio do erro padrão; RMSE: raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos, e RPD: desvio residual da predição.

Os gráficos de correlação entre os teores dos EPTs observados (obtidos no laboratório) e preditos pela ERD são apresentados nas Figuras 6 e 7. Observa-se que a ERD foi eficiente na predição dos teores dos EPTs, especialmente para os teores dos elementos Ba, Co, Cr, Ni e Pb e apresentaram R^2 igual a 0,72; 0,86; 0,77; 0,78 e 0,77, respectivamente (Figuras 6a, 6c, 6e, 7c e 7e). Os resultados mostram que essa técnica de quantificação indireta de atributos do solo pode ser utilizada como importante ferramenta no mapeamento dos teores dos EPTs no solo, concordando com os estudos de Camargo et al. (2018).

Outro aspecto importante na análise espectral a ser considerado é a importância de um atributo na predição de outro atributo, avaliada pela VIP (Importância da Variável na Projeção), do inglês: "Variable Importance Projection

(Wold et al., 2001; Yan et al., 2013). Assim, as variáveis identificadas como sendo as mais relevantes para explicar a predição de um dado atributo correspondem aos picos de maior intensidade nos gráficos de VIP.

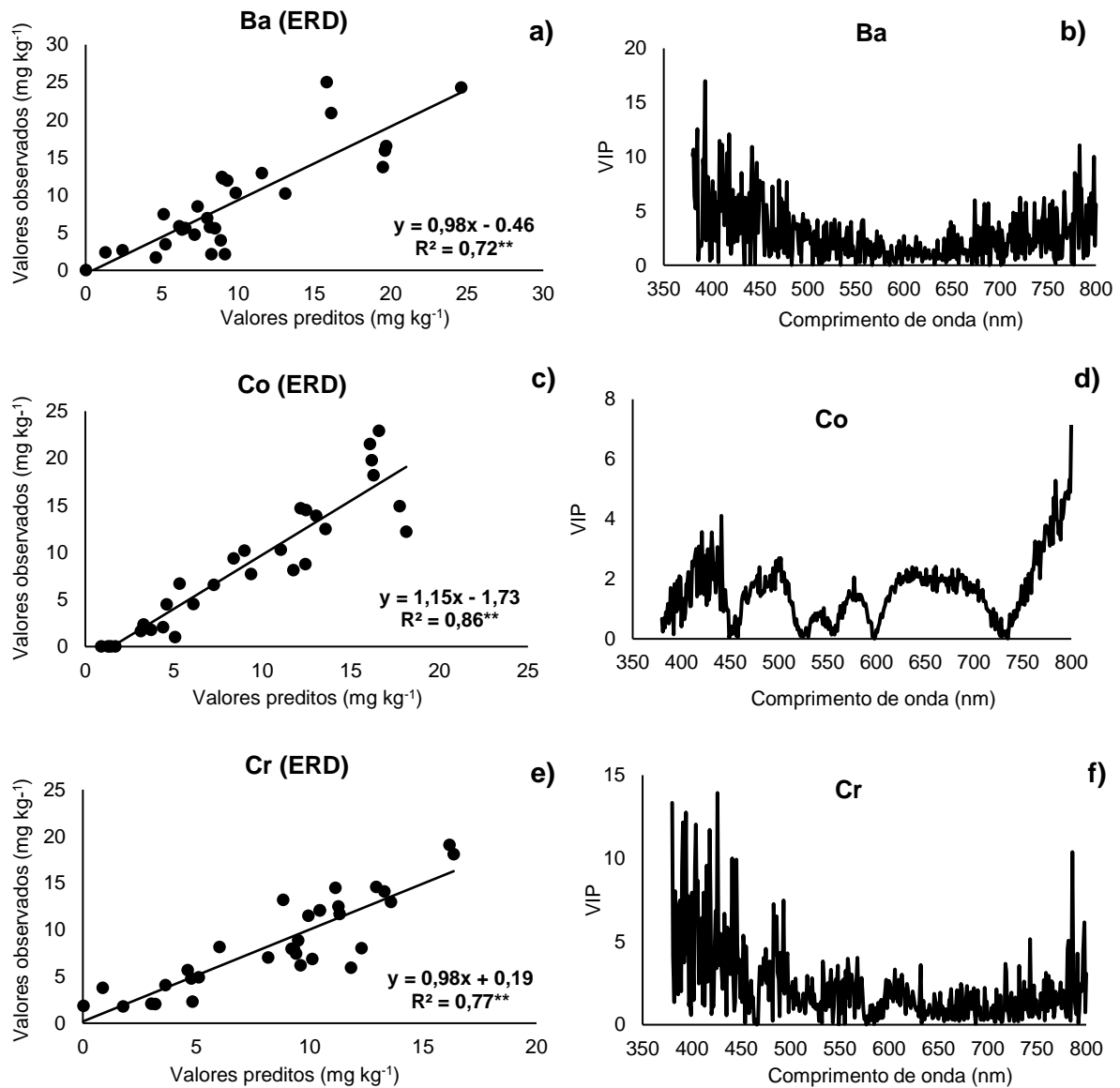


Figura 6. Gráfico de dispersão entre os valores preditos e os valores observados de bário, cobalto e cromo, baseados na validação cruzada da regressão parcial por mínimos quadrados (PLSR), e a importância variável para a projeção (VIP) dos atributos estudados, determinados na faixa do visível (380-800 nm).

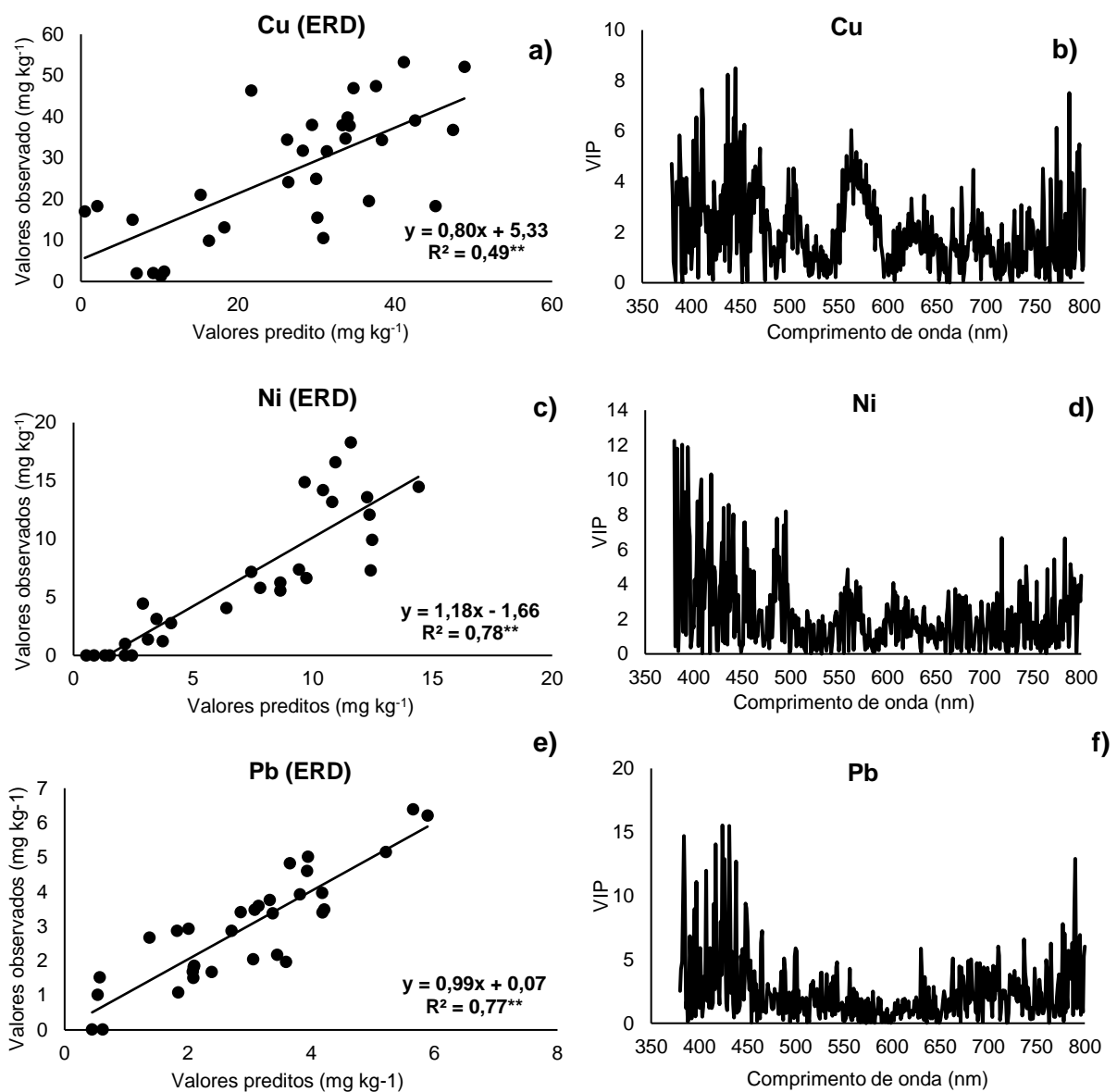


Figura 7. Gráfico de dispersão entre os valores preditos e os valores observados de cobre, níquel e chumbo, baseados na validação cruzada da regressão parcial por mínimos quadrados (PLSR), e a importância variável para a projeção (VIP) dos atributos estudados, determinados na faixa do visível (380-800 nm).

Observou-se, nos gráficos de VIP (Figuras 6f, 7b, 7d e 7f), que os picos mais proeminentes, nos gráficos de VIP, para Cr, Cu, Ni e Pb, foram encontrados entre 350 e 450 nm e são atribuídos aos óxidos de ferro. Segundo Wu et al. (2007), os óxidos de ferro possuem um papel importante na predição dos teores dos EPTs do solo, utilizando a espectroscopia. Estes autores demonstraram, em seus estudos, a alta correlação entre o Ni, Cr e Co, e a absorção em 500 nm, atribuída à Gt. Estudos com

extrações sequenciais em hematitas e goethitas puras indicaram que o Cd foi 70% extraído em uma amostra de goethita, o que indica retenção mais forte deste metal nas amostras de goethita; por outro lado, houve 100% de extração do Cd nas amostras de hematita (Filho, 2000).

A difusão sólida do Cu, nos poros e imperfeições nos cristais, forma ligações mais estáveis com o óxido de ferro, conforme observado por Kinniburgh e Jackson (1982), Schwertmann et al. (1985) e Brümmer et al. (1988). Contudo, pode ocorrer, preferencialmente na hematita, a inclusão do Cu^{2+} na estrutura do cristal, no processo dinâmico de dissolução/reprecipitação que ocorre na superfície dos sólidos (Filho, 2000). Os íons metálicos alojados nos poros e nas falhas dos cristais de goethita podem ser “cimentados” pela reprecipitação dos íons Fe^{3+} , em equilíbrio com a fase sólida, que tende a selar os microporos (Schwertmann et al., 1985).

Para o Ba e o Co (Figuras 6b e 6d), o pico mais proeminente parece estar na faixa do infravermelho médio (Mir) (380 a 16.666 nm) (não contemplada neste estudo). Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Camargo et al. (2018), uma vez que o Ba, Co e Mn apresentaram os picos proeminentes na faixa do 2.700 e 2.900 nm, sendo esta a faixa espectral atribuída à Ct e Gb

As medições realizadas por análises laboratoriais dos teores dos EPTs são mais precisas do que as previsões geradas a partir de modelos matemáticos. No entanto, as análises laboratoriais convencionais são caras e exigem muito tempo, além de grande quantidade de amostras para realizar o mapeamento. Por isso, a SM e a ERD são técnicas indiretas muito interessantes, sensíveis e viáveis de serem utilizadas na predição dos teores dos EPTs, reforçando a utilização delas como uma ferramenta auxiliar na ciência do solo.

4.4 Predição e a variabilidade espacial dos teores EPTs

Os modelos de predição calibrados via regressão linear múltipla (RLM), utilizando somente a SM (equações 1, 4, 6, 9, 11 e 13) como preditora (Tabela 7) e os melhores modelos calibrados pela regressão parcial por mínimos quadrados (PLSR) (com maior RPD), foram utilizados para a predição dos teores dos EPTs Ba, Co Cr, Cu, Ni e Pb para o banco de dados 1 (Figura 1).

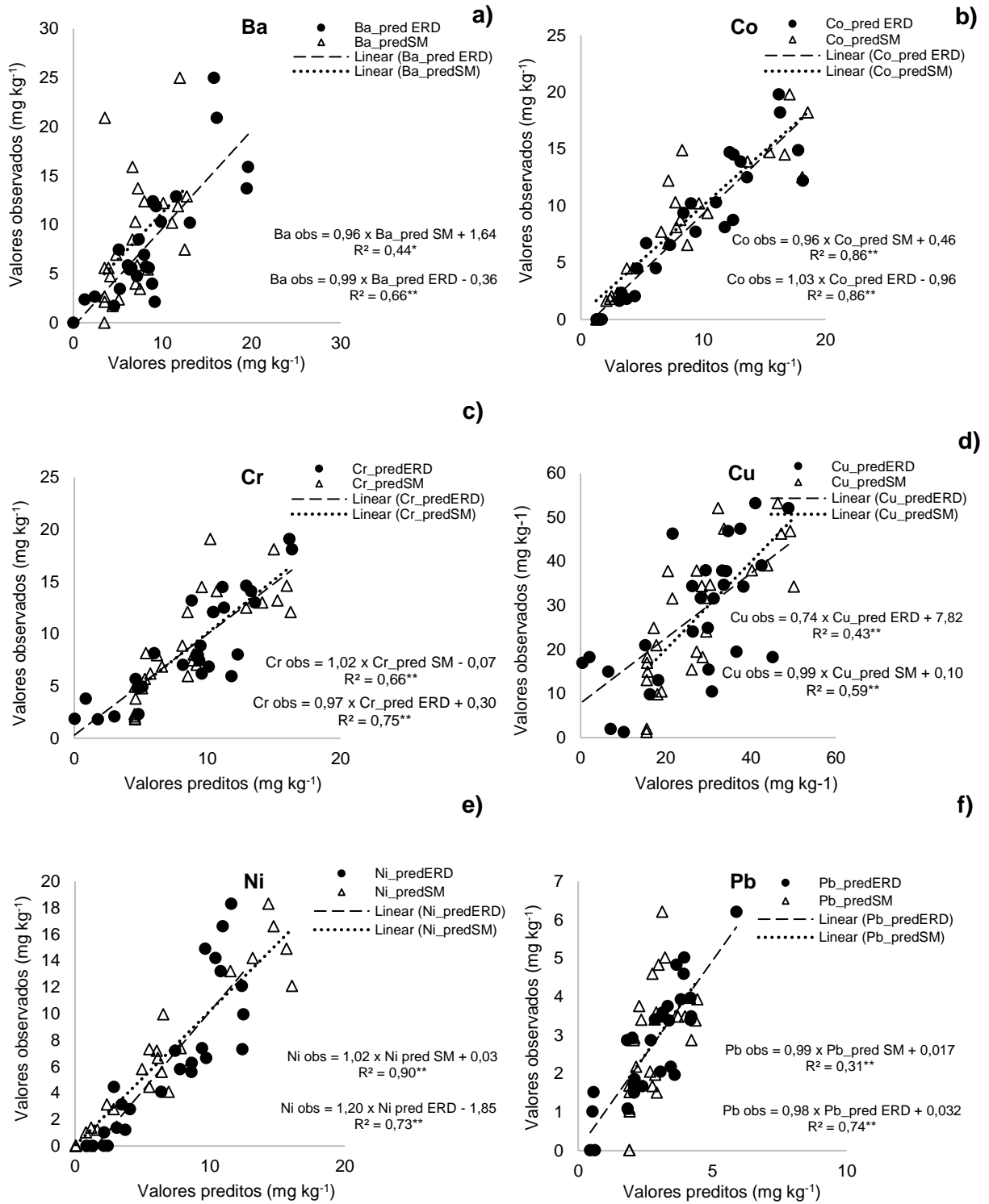


Figura 8. Gráfico de dispersão entre os valores observados e os valores preditos, utilizando a Suscetibilidade magnética (SM) e a Espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

O Cu e o Ni apresentaram os melhores valores preditos, utilizando a SM como preditor ($R^2 = 0,59$ e $0,90$, respectivamente), em relação aos valores preditos pela ERD, que foram $R^2 = 0,43$ e $0,73$, respectivamente. Resultado semelhante foi verificado por Camargo et al. (2018), no qual o melhor preditor para Co, Cu, Ni e Mn foi a SM. Para o Co, a SM e a ERD apresentaram coeficientes de correlação (R^2) iguais a $0,86$, indicando que ambas as técnicas podem ser utilizadas na predição deste elemento. Por outro lado, para Ba, Cr e Pb, os melhores valores preditos ($R^2 = 0,66$; $0,75$ e $0,74$, respectivamente) foram obtidos utilizando a ERD (Figura 8). Camargo et al. (2018) também encontraram bons ajustes entre o Ba e a ERD.

A fim de verificar a dependência espacial dos atributos estudados, foram construídos semivariogramas simples para SM, argila, Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, que foram estimados a partir dos modelos de pedotransferência, que apresentaram o melhor R^2 e RMSE (Tabela 7), utilizando as duas técnicas indiretas abordadas neste trabalho. As equações utilizadas para a predição dos teores dos EPTs no solo foram: 2; 4; 7; 9 e 11 (Tabela 7), respectivamente, sendo os atributos SM, argila e ERD utilizados na determinação dos modelos. Todos os atributos estudados apresentaram dependência espacial (Tabela 9).

Tabela 9. Geoestatística da Suscetibilidade magnética, argila, Espectroscopia de reflectância difusa e dos teores dos elementos potencialmente tóxicos, estimados a partir de funções de pedotransferência.

Atributos	Modelo	Efeito pepita (C_0)	Patamar ($C_0 + C$)	$C_0/(C_0+C) * 100$ (%)	Alcance (m)	R^2
SM	Esférico	11,00	343,10	3,21	1019	0,98
Argila	Esférico	8,10	220,00	3,68	1085	0,99
Ba_SM	Esférico	1,61	13,13	12,26	851	0,97
Co_SM	Esférico	0,29	26,15	1,11	971	0,99
Cr_SM	Esférico	2,35	10,38	22,64	886	0,98
Cu_SM	Esférico	1,60	104,60	1,53	974	0,99
Ni_SM	Esférico	0,25	22,54	1,11	971	0,99
Ba_ERD	Exponencial	5,00	36,98	13,52	657	0,94
Co_ERD	Esférico	11,42	35,94	31,77	711	0,41
Cr_ERD	Exponencial	3,99	19,36	20,61	1770	0,98
Cu_ERD	Esférico	81,50	234,60	34,74	864	0,97
Ni_ERD	Esférico	4,28	19,99	21,41	809	0,85
Pb_ERD	Esférico	1,48	3,06	48,37	797	0,86

Sendo SM: Suscetibilidade magnética ($10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), argila (g kg^{-1}) e os teores dos elementos Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (mg kg^{-1}).

A dependência espacial do Cu, Zn e Pb foi observada por Wu et al. (2008) em uma área de 10,5 km². Lado et al. (2008) avaliaram a variabilidade espacial dos teores dos elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e outros elementos, em uma área contínua, abrangendo 26 países europeus, e confirmaram que estes elementos apresentam dependência espacial.

O modelo esférico foi o que melhor se ajustou à estrutura da variabilidade espacial dos dados (Tabela 9). Exceção apenas aos teores dos elementos Ba e Cr, que, quando preditos pela ERD, ajustaram-se ao modelo exponencial. Camargo et al. (2018) também verificaram bons ajustes ao modelo esférico para os EPTs Co, Ni e Zn. Segundo McBratney e Webster (1986), os modelos esféricos e exponenciais são normalmente os mais utilizados para a descrição de atributos do solo, sendo o modelo esférico aquele que está associado a mudanças mais abruptas nos atributos estudados. Por outro lado, os modelos exponenciais ou gaussianos indicam transições mais sutis na paisagem (Burgess e Webster, 1980).

SM, argila, Ba, Co, Cr, Cu e Ni (preditos pela SM) apresentaram alcances de 1.019, 1.085, 851, 971, 886, 974 e 971 m, respectivamente, indicando um padrão de variabilidade semelhante entre esses atributos (Tabela 9). Para os teores dos EPTs Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (preditos pela ERD), os alcances foram 657, 711, 1.770, 864, 809 e 797 m, respectivamente. Camargo et al. (2018), que também utilizaram a SM e ERD na predição dos teores dos EPTs, encontraram alcances muito semelhantes aos obtidos neste trabalho. Os alcances obtidos pelos semivariogramas representam a distância de separação em que existe dependência entre os pontos amostrados (Isaaks e Srivastava, 1989).

Segundo classificação de Cambardella et al. (1994), quando $C_0/(C_0+C)$ for menor ou igual a 25%, há forte dependência espacial; quando a relação $C_0/(C_0+C)$ estiver entre 25% e 75%, há moderada dependência espacial, e uma relação $C_0/(C_0+C)$ maior que 75% indica fraca dependência espacial. Neste trabalho, todas as variáveis estudadas apresentam forte dependência espacial, ou seja, apresentaram relação $C_0/(C_0+C)$ menor do que 25% (Tabela 9), exceção apenas aos teores dos elementos Co, Cu e Pb preditos pela ERD, cuja dependência espacial foi moderada, já que os valores de $C_0/(C_0+C)$ foram de 31,77; 34,74 e 48,37, respectivamente.

Os mapas de correlação espacial dos teores dos EPTs (Figura 9) indicam em quais locais os teores dos EPTs podem ser maiores ou menores. Os mapas obtidos indicam que o padrão de distribuição espacial dos teores dos EPTs estimados foi semelhante ao padrão de distribuição espacial dos óxidos de ferro, argila e SM. Este padrão de variabilidade dos teores dos EPTs foi também observado no trabalho de Minari et al. (2017), no qual as maiores concentrações de Cd, Cr e Ni ocorreram em locais que apresentaram os maiores teores de argila, conforme indicam os trabalhos de Andriolli e Centurion (1999). Assim, maiores teores dos EPTs foram obtidos onde ocorrem as maiores concentrações de óxidos de ferro, argila e SM. Camargo et al. (2018), em estudo sobre a variabilidade espacial de elementos potencialmente tóxicos, encontraram um padrão de distribuição visual muito similar ao obtido neste trabalho

Portanto, a predição dos teores dos EPTs, a partir de funções de pedotransferência, utilizando a SM e ERD, pode auxiliar de maneira eficiente a obtenção de informações em áreas agricultáveis, bem como auxiliar nas estratégias de remediação, utilizando técnicas de baixo custo e alto benefício. No entanto, vale ressaltar que os modelos matemáticos gerados para este trabalho têm grande potencial de uso quando as condições de formação do solo, ambiente, mineralogia e material de origem forem semelhantes aos estudados neste trabalho.

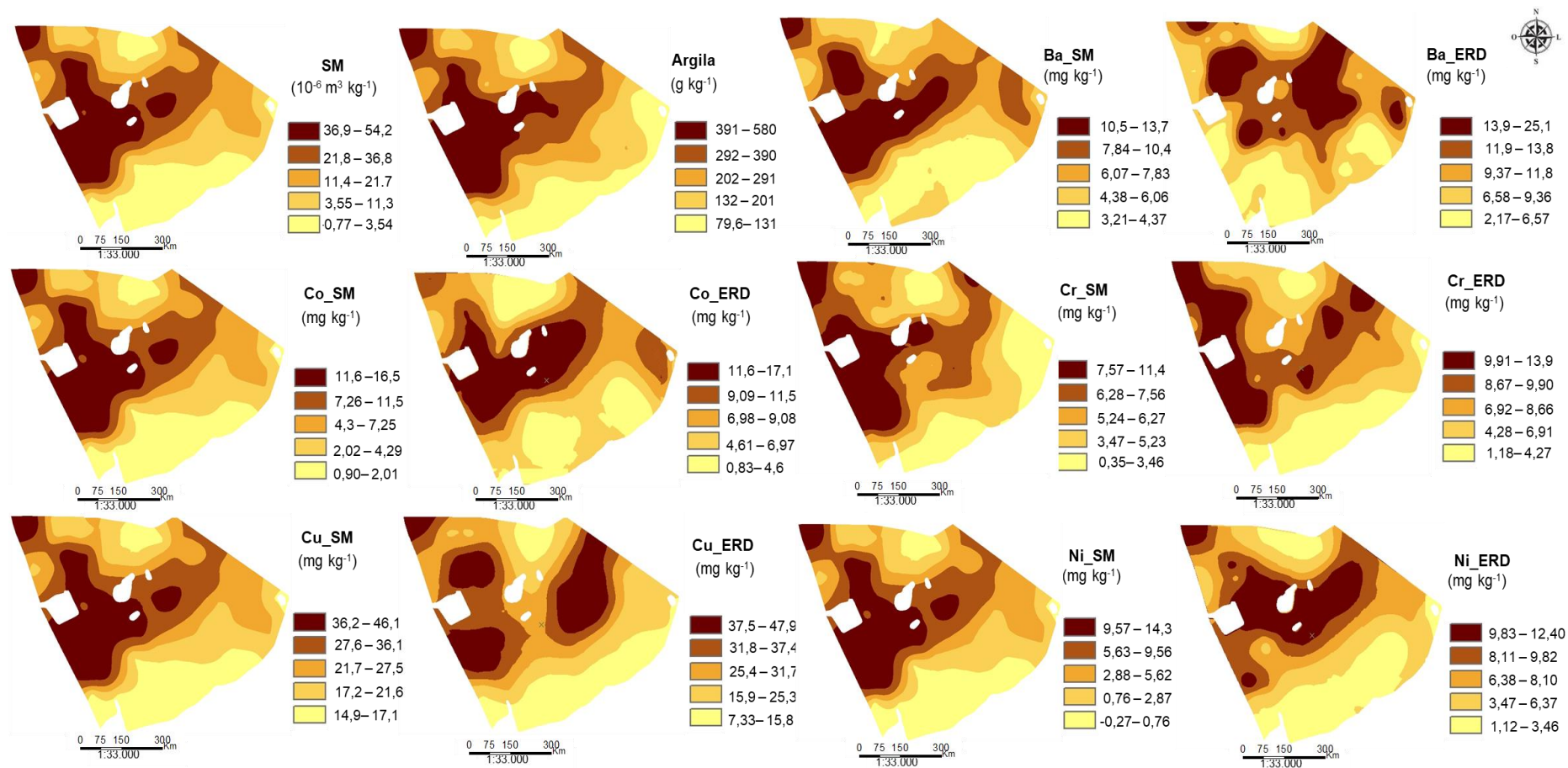


Figura 9. Mapas dos teores dos elementos potencialmente tóxicos preditos pela Suscetibilidade magnética, argila e espectroscopia de refletância difusa.

5. CONCLUSÕES

1. Os metais Co, Cu e Ni apresentam teores acima dos valores de referência de qualidade (VRQ), nas profundidades de 0,0-0,20 e 0,60-0,80 m, nos solos de basalto, inclusive naqueles provenientes da mata nativa.
2. O teor dos EPTs nos solos é fortemente relacionado às suas concentrações no material de origem.
3. Os teores dos EPTs apresentam dependência espacial e correlacionam-se positivamente com os óxidos de ferro, argila, SM e ERD.
4. A predição dos teores dos EPTs, a partir da SM, argila, Fed e ERD, é uma alternativa para o mapeamento de solos de pequenas a grandes áreas agrícolas.
5. A SM é a melhor preditora dos teores de Cu e Ni, enquanto a ERD prediz melhor os teores de Ba, Cr e Pb. O Co pode ser estimado pelas duas técnicas de quantificação indireta (SM e ERD).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste trabalho indicam a necessidade de se determinar os teores dos EPTs de maneira regionalizada, de modo a se considerar os diferentes materiais de origem e as diferenças nas condições ambientais de cada município. A preocupação ambiental com as áreas agrícolas, realizada pelos órgãos estatais, é essencial para a manutenção da qualidade natural de um solo. No entanto, quando os teores dos EPTs forem superiores àqueles estabelecidos pelos órgãos ambientais, é necessário compreender a dinâmica destes elementos, pois a absorção dos EPTs pelas plantas depende de uma série de fatores, entre os quais, o mais importante é o pH da solução do solo, bem como compreender quais são os teores naturais de determinado elemento no solo. Neste sentido, é igualmente importante conhecer a taxa de absorção dos EPTs pelas diferentes espécies de plantas, bem como sugerir e estudar métodos de remediação destes elementos no solo.

Por isso, sugere-se a construção de tabelas regionalizadas que levem em consideração as diferenças pedológicas e geológicas de cada estado, semelhante ao que os Estados do Rio Grande do Sul e Minas Gerais vêm utilizando em sua legislação ambiental. Vale ressaltar que o motor de toda esta engrenagem é a mineralogia de

cada solo. Neste sentido, algumas técnicas de quantificação indiretas como o SM e ERD são sensíveis em capturar as diferenças mineralógicas de cada solo e, por isso, podem ser aliadas importantes na construção e no mapeamento da variabilidade espacial em cada estado.

A geração de mapas de SM e ERD em grande escala agrícola pode ser realizada rapidamente devido à facilidade, rapidez e precisão de tais técnicas, que se correlacionam positivamente com os atributos do solo, tais como a mineralogia. De posse dos intervalos magnéticos e espectrais, é possível correlacioná-los com os teores dos EPTs por meio de equações matemáticas semelhantes às que foram geradas neste trabalho.

Este produto tem grande aplicabilidade em diversos setores agrícolas, visto que o mapeamento dos teores dos EPTs pode ser realizado rapidamente por meio destas técnicas indiretas. Tais mapas podem ajudar diversas instituições públicas e privadas, bem como os órgãos ambientais, já que os teores dos EPTs estão diretamente relacionados à geologia e à mineralogia de cada local e não somente com a ação antrópica sobre os solos agrícolas.

7. REFERÊNCIAS

Abreu CA, Lopes AS, Santos GCG (2007). Micronutrientes. In: Novais RF, Alvares VVH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL (Eds.) **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), p. 645-736.

Adriano DC (1986) **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag p. 533.

Ahmed S, Evans HJ (1961) The essentiality of cobalt for soybean plants grows under symbiotic conditions. **United States National Academy of Sciences** 4:24-36.

Alcântara MAK, Aquino Neto V, Camargo AO (2000) Comportamento do crômio no ambiente. **Revista da Faculdade de Ciências Biológicas do Centro de Ciências Médicas e Biológicas** 2:82-128.

Ali SM, Malik RN (2011). Spatial distribution of metals in top soils of Islamabad City, Pakistan. **Environmental Monitoring and Assessment** 172:1-16.

Alloway BJ (1990) The origins of heavy metals in soils. In: Alloway BJ (Ed.) **Heavy metals in soils**. New York: Blackie Academic and Professional, p. 29-39.

Alloway BJ (1995) The origins of heavy metals in soil. In: Alloway BJ (Ed.) **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic, p. 38-57.

Almeida JÁ, Torrent J, Barrón, V (2003) Cor do solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 27:985-1002.

Althaus D, Silva KJ, Felisberto R, Tedesco MJ, Bissani CA, Gianello C (2013) Teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul. In: XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. **Anais...** Florianópolis: SBCS, 2013.

Amaral Sobrinho NMB (1993) **Interação dos metais pesados de resíduo siderúrgicos com um solo Podzólico Vermelho Amarelo**. 163 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) - UFV, Viçosa.

Amaral Sobrinho NMB, Costa LM, Oliveira C, Velloso ACX (1992). Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 16:271-276.

Ames KC, Prych EA (1995). **Background concentrations of metals in soils from selected regions in the State of Washington**. Tacoma: U.S. Geological Survey Water Resources, 58 p.

Andriolli I, Centurion JF (1999) Levantamento detalhado dos solos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. **Anais...** Brasília: SBCS, p. 1-4.

Araújo SR, Demattê JAM, Vicente S (2014) Soil contaminated with chromium by tannery sludge and identified by vis-NIR-mid spectroscopy techniques. **International Journal of Remote Sensing** 35:3579-3593.

Araújo SR, Söderström M, Eriksson J, Isendahl C, Stenborg P, Demattê JM (2015) Determining soil properties in Amazonian Dark Earths by reflectance spectroscopy. **Geoderma** 237:308-317.

Azevedo AAB, Pressinotti MMN, Massoli M (1981) Estudos sedimentológicos das formações Botucatu e Pirambóia na Região de Santa Rita do Passa Quatro, SP. **Revista Instituto Geológico** 2:31-38.

Bahia ASRS, Marques JJ, Panosso AR, Camargo LA, Siqueira DS, Teixeira DDB, La Scala N (2015a) Field-scale spatial correlation between iron oxides and CO₂ emission in a Oxisol with sugarcane. **Scientia Agricola** 72:157-166.

Barrios MR, Marques Júnior J, Panosso AR, Siqueira DS, La Scala Júnior N (2012) Magnetic susceptibility to identify landscape segment son a detailed scale in the region of Jaboticabal, São Paulo, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 36:1073-1082.

Barrón V, Torrent J (1986) Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science** 37:499-510.

Barrón V, Torrent J (2002) Evidence for a simple pathway to maghemite in earth and mars soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 66:2801-2806.

Barrón V, Torrent J (2013) Iron, manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides. **European Mineralogical Union Notes in Mineralogy** 14:297-336.

Biondi CM (2010) **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - UFRP, Recife.

Biondi CM, Nascimento CWA, Neta ABF, Ribeiro MR (2011) Concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Ni and Co in benchmark soils of Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 35:1057–1066.

Bowen HJM (1979) **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press p, 176.

Bradford GR, Change AC, Page AL, Bakhtar D, Frampton JA, Wright H (1996) **Background concentrations of trace and major elements in California soils.** Kearney Foundation Special Report, Riverside: University of California, 32p.

Brown DJ, Shepherd KD, Walsh MG, Mays MD, Reinsch TG. (2006) Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma** 132:273-290.

Brown PH, Welch RM, Cary EE (1987) Nickel: A micronutrient essential for all higher plants. **Plant Physiol** 85: 801-803.

Brümmer GW, Gerth J, Tiller KG (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. **Journal of Soil Science** 39:37-52.

Burak DL, Fontes MPF, Santos NT, Monteiro LVS, Martins ES, Becquer T (2010) Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma** 160:131-142.

Burgess TM, Webster R (1980) Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. I. The semivariogram and punctual kriging. **Journal of Soil Science**, 31:315-331.

Caires SM (2009) **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade.** 304 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – UFV, Viçosa.

Camargo LA, Marques JR, Barrón V, Alleoni LRF, Barbosa RS, Pereira GT (2015) Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma** 251-252:124-132.

Camargo LA, Marques JJ, Barrón V, Alleoni LRF, Pereira GT, Teixeira DB, Bahia ASR (2018) Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena** 165:503–515.

Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka AE (1994) Field-scale variability of soil properties in Central Iowa Soils. **Soil Science Society of America Journal** 58: 1501-1511.

Camilotti F, Marques MO, Andrioli I, Silva AR, Tasso Junior LC, Nobile FO (2007) Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola** 27: 284-293.

Campos ML, Pierangeli MAP, Guilherme LRG, Marques JJGSM, Curi N (2003) Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 34:547-557.

Campos ML, Silva FD, Furtuni Neto AE, Guilherme LRG, Marques JJ, Antunes AS (2005) Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 40:61-367.

Cañasveras JC, Barrón V, Del Campillo MC, Viscarra Rossel RA (2012) Reflectance spectroscopy: a tool for predicting soil properties related to the incidence of Fe chlorosis. **Spanish Journal of Agricultural Research** 10:1133-1142.

Cattle JA, McBratney AB, Minasny B (2002) Kriging method evaluation for assessing the spatial distribution of urban soil lead contamination. **Journal of Environmental Quality** 31:1576–1588.

Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001) **Relatório estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 73 p. (Série Relatórios Ambientais).

Chang CW, Laird DA, Mausbach MJ, Hurburgh CR (2001) Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal** 65:480–490.

Chen J, Wei F, Zheng C, Wu Y, Adriano D (1991) Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Pollution** 57-58:699-712.

Chen M, Ma LQ, Harris WG (1999) Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality** 28:1173–1181.

Chevrier V, Mathe PE, Rochette P, Gunnlaugsson HP (2006) Magnetic study of an antarctic weathering profile on basalt: implications for recent weathering on Mars. **Earth and Planetary Science Letters** 244:501–514.

Choe E, Kim KW, Bang S, Yoon IH, Lee KY (2009) Qualitative analysis and mapping of heavy metals in an abandoned Au–Ag mine area using NIR spectroscopy. **Environmental Earth Sciences** 58:477–482.

Chrzan A (2016) Monitoring bioconcentration of potentially toxic trace elements in soils trophic chains. **Environmental Earth Sciences** 75:786-790.

Claessen MEC (1997) **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPq p. 212.

Cohen J, Barlow M, Kushner P, Saito K (2007) Stratosphere-troposphere coupling and links with Eurasian land surface variability. **Journal of Climate** 20:5335-5343.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama (2009) **Resolução n. 420/2009, 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**. Brasília, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

Cornell RM, Schwertmann U (1996) **The iron oxide**. VCH, New York, 377.

Cortez LA, Marques JRJ, Peluco RG, Teixeira DBT, Siqueira DS (2011) Suscetibilidade magnética para identificação de áreas de manejo específico em citricultura. **Energia na Agricultura** 26:60-79.

Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ (1999) Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays Clay Minerals** 47:466-473.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (2012) **Serviço Geológico do Brasil**. Geobank - Mapa geológico do estado de São Paulo, na escala 1:750000. Disponível em: <<http://geobank.sa.cprm.gov.br/>>. Acesso em: 29 dez.2018.

Critto A, Carlon C, Marcomini A (2003) Characterization of contaminated soil and groundwater surrounding an illegal landfill (S. Giuliano, Venice, Italy) by principal component analysis and kriging. **Environmental Pollution** 122:235–244.

Cunha FG, Machado GJ (2004) **Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no município de São Gonçalo do Piauí, estado do Piauí**. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica "PGAGEM". Serviço Geológico do Brasil – CPRM. Brasil: DEPAT, 47p. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geoq_amb.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2019.

Curi N (1983) **Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais, Brazil**. 158 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Purdue University, West Lafayette.

D'Amato C, Torres JPM, Malm O (2002) DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental – Uma revisão. **Química Nova** 25: 995-1002.

Dearing J.A (1994) **Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 system**. England: British Library p. 104.

Dechen AR, Nachtigall GR (2007) Elementos requeridos a nutrição de plantas. In: Novais RF, Alvares VVH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL (Eds) **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), p. 91-132.

Domingues TCD (2009) **Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação**. 86f. Dissertação (Mestrado Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agronômico, Campinas.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional e Pesquisa em Solos (2006) **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 306p. (Embrapa-SPI).

Eskew DL, Welch RM, NorvalL, WA (1984) Nickel in higher plants. Further evidence for an essential role. **Plant Physical** 76:691-693.

Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environmental Pollution** 114:313–324.

Fernandes RBA, Barrón V, Torrent J, Fontes MPF (2004) Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos Brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 28:245-257.

Filho FBE (2000) **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método.** 300 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – UFV, Viçosa.

Fitzpatrick RW, Schwertmann U (1982) Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma** 27:335-347.

Fontes MPF, Alleoni LRF (2006) Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola** 63:589-608.

Fontes MPF, Weed SB (1991) Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. mineralogy. **Soil Science Society of America Journal** 55:1143-1149.

Franco C, Soares A, Delgado, J (2006) Geostatistical modelling of heavy metal contamination in the topsoil of Guadiamar river margins (S Spain) using a stochastic simulation technique. **Geoderma** 136:852-864.

Furian S, Barbiero L, Boulet R, Curmi P, Grimaldi M, Grimaldi C (2002) Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an Oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma** 106:83–100.

Furlani AMC (2004) Nutrição mineral. In.: Kerbauy GB (Ed.) **Fisiologia vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p.40-75.

Gabos MB, Alleoni LRF, Abreu CA (2014) Background levels of selenium in some selected Brazilian tropical soils. **Journal of Geochemical Exploration** 145:35–39.

Gomes PC, Fonte MPF, Silva AG, Mendonça ES, Netto AR (2001) Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils. **Soil Science Society America Journal** 6:1115–1121.

Gough LP, Severson RC, Jackson LL (1994) Baseline element concentrations in soils and plants, Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. **Water Air Soil Pollution** 74:1-17.

Hanesch M, Scholger R (2002) Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. **Environmental Geology** 42 :857–870.

Heinrichs H, Schultz-Dobrick B, Wedepohl KH (1980) Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 44:1519-1532, 1980.

Heller F, Strzyszczyk Z, Magiera T (1998) Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland. **Journal of Geophysical Research**, 103(B8):17747–17767.

Horckmans L, Swennen R, Deckers J, Maqui R (2005) Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena** 59:279–304.

Horn AL, Reiher W, Düring RA, Gäth S (2005) Efficiency of pedotransfer functions describing cadmium sorption in soils. **Water, Air, and Soil Pollution** 170:229–247.

Horta A, Malone B, Stockmann U, Minasny B, Bishop TFA, McBratney AB, Pallasser R, Pozza L (2015). Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma** 241-242:180-209.

Isaaks EH, Srivastava RM (1989) **An introduction to applied geostatistics**. Oxford University Press: New York p.561.

Islam K, Singh B, McBratney A (2003) Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. **Soil Research** 41:1101-1114.

Jiao W, Chen W, Chang AC, Page AL (2012) Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: a review. **Environment Pollution** 168:44-53.

Kabata-Pendias A, Pendias H (2001) **Trace elements in soils and plants**. CRC Press: Boca Raton p. 413.

Kämpf N, Curi N (2000) Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In.: Novais RF, Alvarez VVH, Schaefer CEGR (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: SBCS, p.107-138.

Kämpf N, Schwertmann U (1982) Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. **Geoderma** 29:27-39.

Kaiser HF (1958) The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika** 23:187-200.

Kinniburgh DG, Jackson ML (1982) Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel. **Journal Soil Science of America** 46:56-61.

Krauskopf KB (1972) Geochemistry of micronutrients. In.: Mortvedt JJ, Giordano PM, Lindsay WL (Eds.) **Micronutrients in agriculture**. Madison, Soil Science of America, p.7-40.

Lado LR, Hengl T, Reuter HI (2008) Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the Foregs Geochemical database. **Geoderma** 148:189-199.

Lagacherie P, McBratney AB (2007) Spatial soil information systems and spatial soil inference systems: perspectives for digital soil mapping. In.: Lagacherie P, McBratney AB, Voltz M (Eds.) **Digital soil mapping: An introductory perspective**. Amsterdam Elsevier, p. 3-24.

Lavres JRJ, Reis AR, Nogueira TAR, Cabral CP, Malavolta E (2011) Phosphorus uptake by upland rice from superphosphate fertilizers produced with sulfuric acid treatments of Brazilian phosphate rocks. **Communication Soil Science of Plants** 42:390-1403.

Leal FT, França ABC, Siqueira DS, Teixeira DB, Marques Júnior J, La Scala Júnior N (2015) Characterization of potential CO₂ emissions in agricultural areas using magnetic susceptibility. **Scientia Agricola** 72:535-539.

Lepsch IF, Buol SW, Daniels RB (1977) Soil-landscape relationships in the Occidental Plateau of São Paulo State, Brazil: I. Geomorphic surfaces and soil mapping units. **Soil Science Society of America Journal** 41:104-109.

Li J, Heap AD (2008) **A Review of Spatial Interpolation Methods for Environmental Scientists**. Canberra: Geoscience Australia p. 23-137.

Lima ESA (2011) **Dinâmica do Bário em Solos que Receberam Baritina**. 56f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - UFRRJ, Seropédica.

Lin C, Zhou SL, Wu SH, Zhu Q, Dang Q (2014) Spectral response of different eroded soils of subtropical in China: a case study in Changting County, China. **Journal of Mountain Science** 11:697-707.

Liu X, Wu J, Xu J (2006) Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS. **Environmental Pollution** 141:257–264.

Liu Q, Roberts AP, Larrasoaña JC, Banerjee SK, Guyodo Y, Tauxe I, Oldfield F (2012) Environmental magnetism: Principles and applications, **Reviews of Geophysics** 50:1-50.

Maher BA, Thompson R (1999) The magnetic record of palaeoclimate in the terrestrial loess and palaeosol sequences, in Quaternary Climates. In.: Maher BA, Thompson R (Ed.) **Environments and magnetism**. Cambridge: University Press, p. 81-125.

Malavolta E (1994) **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica p. 153.

Malley DF, Williams PC (1997) Use of near-infrared reflectance spectroscopy in prediction of heavy metals in freshwater sediment by their association with organic matter. **Environmental Science & Technology** 31:3461–3467.

Marques MO, Melo WJ, Marques TA (2002) Metais pesados e o uso de bio-sólido na agricultura. In.: Tsutiya MT, Comparini JB, Além Sobrinho P, Hespanhol I, Carvalho PCT, Melfi AJ, Melo WJ, Marques MO (Eds.) **Bio-sólidos na agricultura**. São Paulo: ABES/SP, p.365-403.

Marschner H (1995) **Mineral nutrition of higher plants**. London:Academic Press p. 889.

Martínez CE, Sauvé S, Jacobson A, McBrade MB (1999) Thermally Induced Release of Adsorbed Pb upon Aging Ferrihydrite and Soil Oxides. **Environmental Science & Technology** 33:2016-2020.

McBratney AB, Webster R (1986) Choosing functions for semivariograms of soil properties and fitting them to sample estimates. **Journal Soil Science** 37:617-637.

McBride MB (1994) **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press p. 406.

McBride MB (2003) Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? **Advances in Environmental Research** 8:5-19.

McGrath SP, Zhao FJ (2006) **Ambient background metal concentrations for soils in England and Wales**. Bristol: Environment Agency, 32 p.

McKeague JA, Day JH (1966) Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science** 46:13-32.

Mehra OP, Jackson ML (1960) Iron oxide removed from soils and clays by dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals** 7:1317-327.

Mello JWV, Abrahão WAP (2013) Valores de referência de qualidade para elementos traço nos solos de Minas Gerais e Espírito Santo: os bastidores de uma experiência. **Boletim Informativo Sociedade Brasileira de Ciência do Solo** 38:12-17.

Minari GD, Rosalen DL, Cruz MCP, Melo WJ, Alves LMC, Saran LM (2017) Agricultural management of an Oxisol affects accumulation of heavy metals. **Chemosphere** 185: 344-350.

Morton-Bermea O, Hernandez E, Martinez-Pichardo E, Soler-Arechalde AM, Lozano Santa-Cruz R, Gonzalez-Hernandez G, Beramendi-Orosco L, Urrutia-Fucugauchi J (2009) Mexico City topsoils: Heavy metals vs. magnetic susceptibility. **Geoderma** 151: 121-125.

Mullins BA (1977) Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science. **Journal of Soil Science** 28:223-246.

Naidu R, Bolan NS, Kookana RS, Tiller KG (1994) Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science** 45:419- 429.

Nanos N, Martín JAR (2012) Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: Spatial variability in the Duero river basin (Spain). **Geoderma** 189-190:554,562.

Nascentes R (2006) **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**.153f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - UFV, Viçosa.

Nogueira TAR, Abreu Júnior CH, Alleoni LRF, He Z, Soares MR, Vieira CS, Lessa LGF, Capra GF (2018) Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management** 221:10-19.

Norrish K, Taylor RM (1961) The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal of soil science** 12:294-306.

Oliveira VH, Abreu CA, Coelho RM, Melo LCA (2014) Cadmium background concentrations to establish reference quality values for soils of São Paulo State. Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment** 186:1399–1408.

Pais I, Jones Junior JB (2000) **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. LuciePress p. 223.

Paye HS, Mello JWV, Abrahão WAP, Fernandes Filho EI, Dias LCP, Castro MLO, Melo SB, França MM (2010) Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34:2041–2051.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Pereira GT, Barbosa RS, Teixeira DB, Adame CR, Cortez LA (2013) Suscetibilidade magnética do solo e estimação da capacidade de suporte à aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 48:661-672.

Pereira AC, Lima ESA, Santos AM, Amaral Sobrinho NMB (2015) Análise e monitoramento de metais pesados no solo. In.: Adelaide FSC, Costa AN (Eds.) **Valores orientadores de qualidade de solos no Espírito Santo**. Espírito Santo: Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural, p. 71-89.

Phipps DA (1981) **Effects of Heavy Metals Pollution on Plants**. London: Applied Science Publishers p. 54.

Pierangeli MAP, Guilherme LRG, Oliveira LR, Curi N, Silva MLN (2001) Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção e dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 36: 1077-1084.

Preetz H, Altfelder S, Hennings V, Igel J (2009) Classification of soil magnetic susceptibility and prediction of metal detector performance: case study of Angola. **International Society for Optical Engineering**, 7303:1-11.

Raghu V (2001) Accumulation of elements in plants and soils in and around Mangampeta and Vemula barite mining areas, Cuddapah District, Andhra Pradesh, India. **Environmental Geology** 40:1265–1277.

Raij B van, Andrade JC de, Cantarella H, Quaggio JA (2001) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo p. 285.

Ramalho JFGP, Sobrinho NMBA (2001) Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente** 8:120-129.

Reisenauer HM (1960) Cobalt in nitrogen fixation by a legume. **Nature** 1186:375-376.

Ross SM (1994) **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester:John Willey & Sons, p. 469.

Santana DP (1984) **Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas Region, Minas Gerais State, Brazil**. 129 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Purdue University, West Lafayette.

Santos, Sabrina Novaes dos (2011) **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

Santos HL, Marques Júnior J, Matias SSR, Siqueira DS, Pereira GT (2013) Erosion factors and magnetic susceptibility in different compartments of a slope in Gilbués-PI, Brazil. **Engenharia Agrícola** 33:64–74.

Santos SN dos, Alleoni LRF (2013) Methods for Extracting Heavy Metals in Soils from the Southwestern Amazon, Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, 224:1430-1445.

Scheinost AC, Chavernas A, Barrón V, Torrent J (1998) Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals** 46:528-536.

Schwertmann U, Cambier P, Murad E (1985) Properties of goethites of varying crystallinity. **Clays and Clay Minerals** 33:369-378.

Schwertmann U, Cornell RM (1991) **Iron oxides in laboratory**. New York: Cambridge p. 137.

Schwertmann U, Herbillon AJ (1992) Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In.: Lal R, Sanchez P. **Myths and science of soils of the tropics**. Madison: Soil Science Society America, p.47-59.

Senesil GS, Baldassarre G, Senesi N, Radina B (1999) Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. **Chemosphere** 39:343:377.

Shah HM, Iqbal J, Shaheen N, Khan N, Choudhary MA, Akhter G (2012) Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. **Environmental Monitoring and Assessment** 184:1243–1252.

Shi T, Chen Y, Liu Y, Wu G (2014) Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. **Journal of Hazardous Materials** 265:166-176.

Sidhu PS, Gilkes RJ, Posner AM (1980) The behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn, and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite. **Soil Science Society America Journal** 44:135-138.

Silva LS (2016) **Mineralogia da fração argila dos solos do Planalto Ocidental Paulista**. 68f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Unesp, Jaboticabal.

Silveira ML, Alleoni LRF, Chang A (2008) Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 32:1087- 1098.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Pereira GT (2010) The use of landforms to predict the variability of soil and orange attributes. **Geoderma** 155:55–66.

Siqueira DS, Marques JRJ, Pereira GT, Teixeira DB, Vasconcelos V, Carvalho Júnior AO, Martins ES (2015) Detailed mapping unit design based on soil-landscape relation and spatial variability of magnetic susceptibility and soil color. **Catena** 135:149-162.

Soares AP, Weber OIS, Espírito Santo O (2015) Metais pesados em calcários do Estado do Mato Grosso. **Geociências** 34:465-474.

Sorensen LK, Dalsgaard S (2005) Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal** 69:159-167.

Sposito G (1989) **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press p. 234.

Suwa R, Jayachandran K, Nguyen NT, Boulenouar A, Fujita K, Saneoka H (2008) Barium toxicity effects in soybean plants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** 55:397-403.

Tuutijärvi T, Lu J, Sillanpää M, Chen G (2009) As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials** 166:1415-1420.

United States Environmental Protection Agency – USEPA (2003) **Standards for the use or disposal of sewage sludge; Final agency response to the National Research Council Report on biosolids applied to land and the results of EPA's review of existing sewage sludge regulations**. Federal Register p. 5531–75552.

United States Department of Agriculture – USEPA (2017) **World Agricultural Production**. Washington: Foreign Agricultural Service (Circular Series WAP 07-17).

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

United States Environmental Protection Agency - USEPA. Method 3051A (1996) **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and soils**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/storet/archive/modern/doc/FieldLabAnltPrcdAndEqpDetail.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

Ure AM (1995) Methods of analysis for heavy metals in soil. In.: Alloway, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic and Professional, p. 368.

Vasconcelos V, Martins ES, Carvalho Júnior AO, Marques Júnior J, Siqueira DS, Couto Júnior AF, Guimaraes RF, Gomes RAT, Reatto A (2013) Modelo de Evolução Pedogeomorfológica da Serra da Canastra, MG. **Revista Brasileira de Geomorfologia** 14:197-212.

Vidal-Torrado P, Lepsch IF, Castro SS (2005) Conceitos e Aplicações das Relações Pedologia Geomorfologia em Regiões Tropicais Úmidas. In.: P. Vidal-Torrado, Ferraciú LR, Cooper M, Cardoso EJ, Prochonow LI (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa**: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo p. 145-192.

Viscarra Rossel RA (2008) ParLeS: software for chemometric analysis of spectroscopic data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 90:72-83.

Viscarra Rossel RA, Walvoort DJJ, McBratney AB, Janik LJ, Skjemstad JO (2006) Visible, near infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma** 131:59–75.

VROM - Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (1994) **Intervention values and target values: soil quality standards**. The Hague: VROM, p.19. (DBO/07494013) p.19.

Wang J, Cui L, Gao W, Shi T, Chen Y, Gao Y (2014) Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Geoderma** 216:1-9.

Washburne CW (1930) **Petroleum geology of the State of Sao Paulo by Comissão Geografica e Geológica**. São Paulo: Instituto Geográfico e Geológico (Boletim, 22) p.280.

WHO - World Health Organization. Barium and barium compounds (1990) **Concise International Chemical Assessment Document 33**, Geneva, Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad33.htm>> Acesso em: 14 jan. 2019.

Wold S, Sjöström M, Eriksson L (2001) PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 58:109–130.

Wu C, Wu J, Luo Y, Zhang H, Teng Y (2008) Statistical and geostatistical characterization of heavy metal concentrations in a contaminated area taking into account soil map units. **Geoderma** 144:171-179.

Wu Y, Chen J, Junfeng J, Gong P, Liao Q, Tian Q, Ma HA (2007) Mechanism Study of Reflectance Spectroscopy for Investigating Heavy Metals in Soils. **Soil Science Society America Journal** 71:918-926.

Yan B, Fang NF, Zhang PC, Shi ZH (2013) Impacts of land use change on watershed streamflow and sediment yield: An assessment using hydrologic modelling and partial least squares regression. **Journal of Hydrology** 484:26-37.

Zhao FJ, McGrath SP, Merrington G (2007) Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment. **Environmental Pollution** 148:221–229.

APÊNDICE

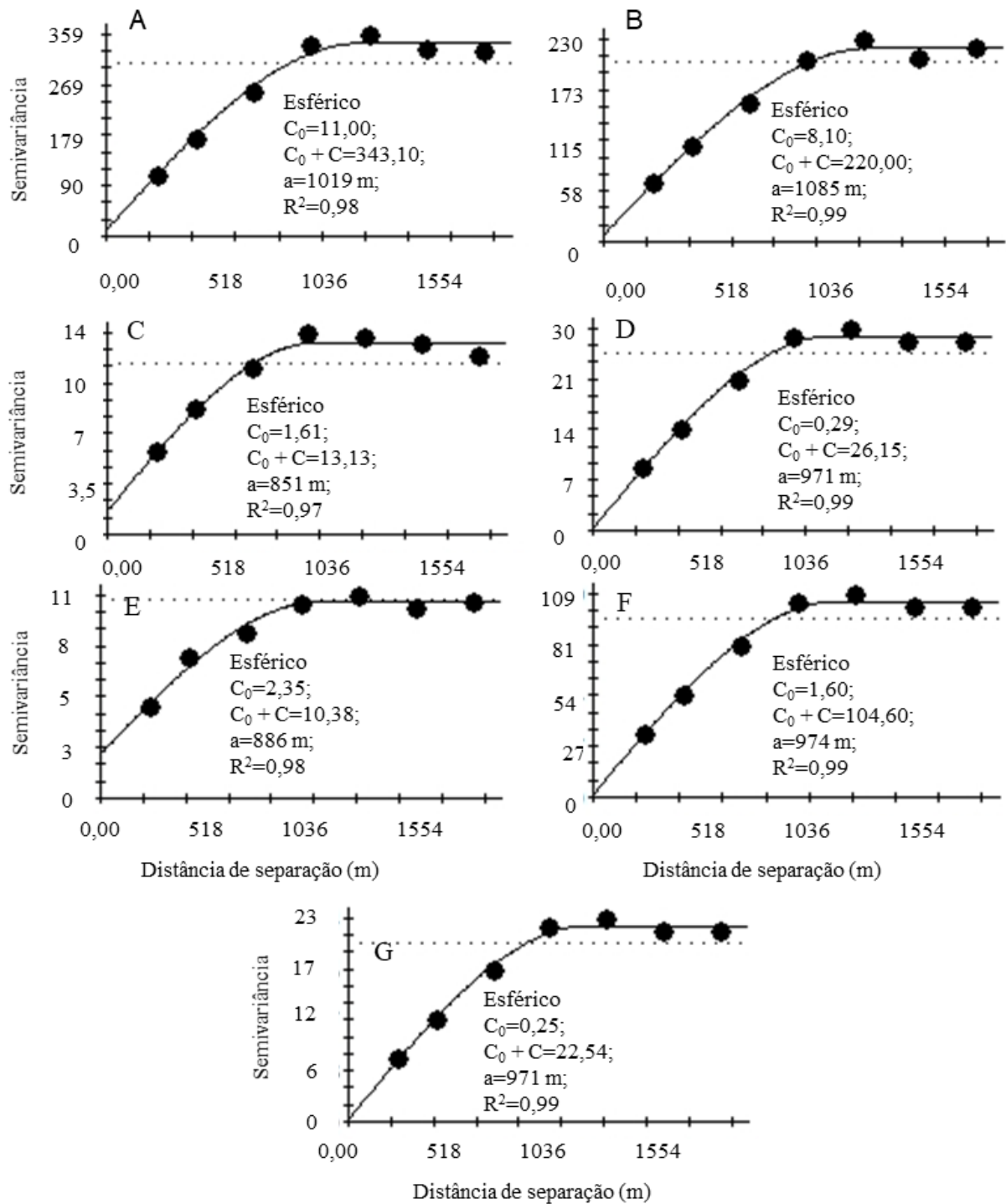


Figura 1. Semivariograma simples para os teores dos EPTs estimados pela SM, sendo: A) SM; B) argila; C) Ba; D) Co; E) Cr; F) Cu e G) Ni.

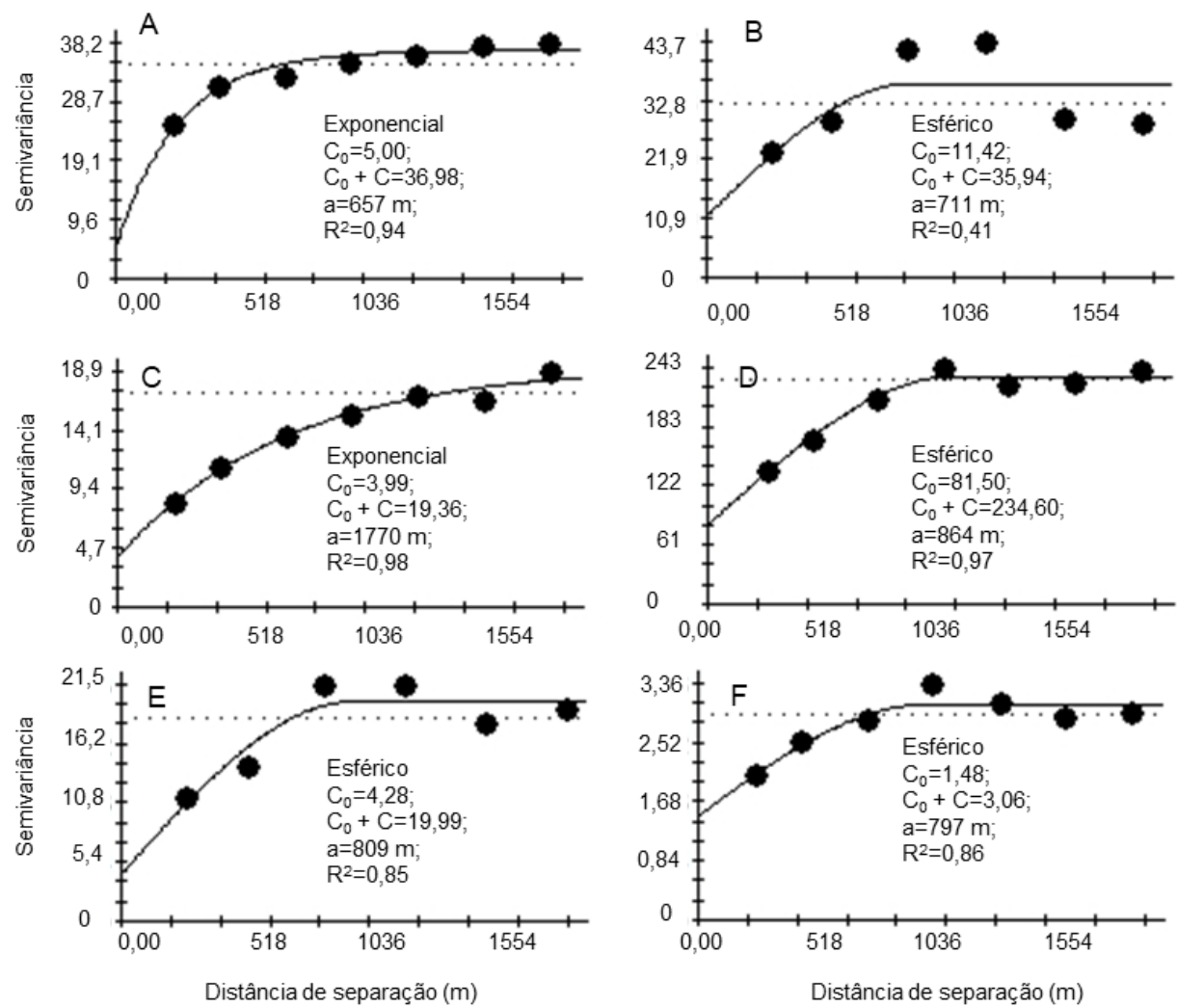


Figura 2. Semivariograma simples para os teores dos EPTs estimados pela ERD, sendo: A) Ba; B) Co; C) Cr; D) Cu; E) Ni e F) Pb.