

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**TEORES NATURAIS E EFEITOS DA ADIÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL**

**Daiana Althaus
(Tese)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**TEORES NATURAIS E EFEITOS DA ADIÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL**

DAIANA ALTHAUS
Engenheira Agrônoma (UFRGS)
Mestre em Ciência do Solo (UFRGS)

Tese apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de Doutora em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS), Brasil
Março de 2017

CIP - Catalogação na Publicação

Althaus, Daiana

Teores naturais e efeitos da adição de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul / Daiana Althaus. -- 2017.

174 f.

Orientador: Clesio Gianello.

Coorientador: Marino José Tedesco.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. metais pesados. 2. solos. 3. valores orientadores. 4. contaminação ambiental. I. Gianello, Clesio, orient. II. Tedesco, Marino José, coorient. III. Título.

DAIANA ALTHAUS

“TEORES NATURAIS E EFEITOS DA ADIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL”

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Aprovada em 14 de março de 2017
Homologada em 21 de julho de 2017

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Carlos Alberto Bissani
UFRGS

Prof. Cláudio Henrique Kray
IFRS - Viamão

Dra. Maria Lúcia Kolowski Rodrigues
FEPAM

Prof. Orientador: Clesio Gianello
UFRGS

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar presente em minha vida, dando-me força e coragem.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS), pela formação acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

Ao Orientador Prof. Clesio Gianello e em especial ao Co-orientador Prof. Marino J. Tedesco, pela confiança, atenção, dedicação, carinho e por todo conhecimento transmitido.

Aos membros do exame de qualificação, Dra. Maria Lucia K. Rodrigues, Prof. Carlos A. Bissani e Prof. Egon José Meurer, pelas contribuições a este estudo.

À Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM/RS), a Regina Felisberto e a Kelly J. da Silva, pela participação neste estudo e troca de conhecimentos.

Ao Núcleo de Assessoria Estatística (NAE/UFRGS) e ao Prof. Valério De Patta Pillar, pelo auxílio na parte estatística deste estudo.

Ao secretário do PPGCS, Jader, pelo apoio e atenção ao alunos deste programa.

À equipe do Laboratório de Análises de Solo, pelo apoio, em especial ao Sidnei, Tais, Bernadete, Élio e Lisandra.

Aos colegas e amigos do PPGCS, pela presença, apoio e troca de ideias, em especial a Jovana, Lenio, Douglas, Naihana, Daniel e Bruna.

Aos colegas e amigos da Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMA/RS), pelo apoio, em especial a Luciane e Rejane.

A todos amigos que de alguma forma ajudaram-me a ter força para a conclusão desta etapa de minha vida, em especial ao Luciano, Cláudia, Noelia, Liane, Clarisse, Alexandre, Isis, João e Alessandra.

A todos da minha família, pelo apoio e compreensão da necessidade de uma dedicação quase que exclusiva para a conclusão deste estudo.

Ao Adriano, por nosso amor e parceria construídos ao longo desses muitos anos vividos juntos.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

TEORES NATURAIS E EFEITOS DA ADIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL ¹

Autor: MSc. Daiana Althaus

Orientador: Prof. Dr. Clesio Gianello

Co-orientador: Prof. Dr. Marino José Tedesco

RESUMO

O conhecimento dos teores de metais pesados em solos contribui para a preservação da qualidade dos mesmos e do ambiente e para o gerenciamento de áreas contaminadas por estes elementos. O objetivo geral deste estudo foi a determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul (RS) (Brasil) e a avaliação dos efeitos da adição de metais em solos e em plantas cultivadas. O estudo foi apresentado em três capítulos. No Capítulo I foi apresentada a revisão bibliográfica, abordando a definição, a origem e a dinâmica dos metais no solo, a contaminação do mesmo por estes elementos, os valores orientadores de qualidade do solo e as legislações para o descarte de resíduos no solo. No Capítulo II foi apresentado o estudo referente à fertilidade natural e aos teores naturais de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn), em valores médios, comparados aos valores de referência de qualidade (VRQs), conforme sugerido pela Resolução CONAMA n° 420/2009, determinados em solos do Estado do RS, amostrados em áreas sem prévia atividade antrópica aparente, em cinco grupos de solos, conforme o seu material geológico de formação. Os teores de P disponível foram médios na maioria dos solos e altos a muito altos em K disponível. As médias da acidez total, da capacidade de troca de cátions e dos teores de óxidos de Fe foram mais altas nos solos desenvolvidos sobre basalto (grupo 1) do que nos outros solos (grupos 2 a 5). Os teores médios de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn foram mais altos nos solos formados sobre basalto e os teores médios de Hg foram semelhantes em todos os grupos de solos. Correlações altas e positivas foram observadas entre os metais (à exceção de Cd e Hg) e os atributos argila e Fe_d e entre Cu e Zn com carbono orgânico. Os VRQs para Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn seguiram a mesma tendência dos teores médios de metais. No Capítulo III foi apresentado o estudo referente ao cultivo de plantas (soja e trigo) em solos com diferentes teores de argila com a adição de sais inorgânicos de alguns metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). O rendimento de grãos de soja cultivada após a reaplicação dos metais em solos arenosos diminuiu com a adição da maior dose. O rendimento de matéria seca da parte aérea e de grãos dos dois cultivos de trigo seguintes não foi afetado pela aplicação dos metais. Os teores dos metais na parte aérea das plantas de soja e de trigo, em geral, aumentaram conforme as doses aplicadas, atingido teores tóxicos nos tratamentos com a maior dose de Zn. A translocação dos metais da parte aérea para os grãos dos cultivos foi, em média, alta a muito alta para Cu, Ni e Zn, baixa para Cd e Cr e muito baixa para Pb. A absorção dos metais pelas plantas diminuiu em mais de 90 % para Pb, 71 %, em média, para Cd e Zn e 42 %, em média, para Cr, Cu, Ni em plantas cultivadas em solos com alto teor de argila.

¹ Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (174 p). Março, 2017. Trabalho realizado com apoio financeiro da CAPES.

NATURAL CONTENTS AND ADDITION EFFECTS OF HEAVY METALS IN SOILS OF THE RIO GRANDE DO SUL STATE (BRAZIL) ¹

Author: MSc. Daiana Althaus

Advisor: Prof. Dr. Clesio Gianello

Co- advisor: Prof. Dr. Marino José Tedesco

ABSTRACT

The knowledge concerning heavy metals contents in soils contributes to the preservation of the their quality and the environment, aiming to the management of areas contaminated by these elements. The general aim of this study was the determination of the natural metals contents in soils of the Rio Grande do Sul State (RS) (Brazil) and the evaluation of the metal addition effects in soils and plants grown. The study was presented in three chapters. In Chapter I the bibliographic review of this study was presented, addressing the definition, origin and dynamics of heavy metals, the soil contamination by these elements, the discussing soil quality guiding values for heavy metals and the legislation for the disposal of waste in the soil. In Chapter II, the study of natural fertility and metals contents (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn) was presented, as mean values, compared to quality reference values (QRVs), as suggested by 420/2009 CONAMA Resolution, in soil samples of the RS State, collected in areas without known previous anthropic influence, in five soils groups according to their geological formation material. Average values of available P contents were medium in most soils, being however high to very high for available K. Averages of total acidity, cation exchange capacity and Fe oxides are higher in soils formed over basalt (group 1) than on the other soils. Average metals contents of Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn were higher in soils formed over basalt and the average contents of Hg were similar for all soils groups. High and positive correlations were observed between the metals (except for Cd and Hg) and the soils attributes clay and Fe_d and between the metals Cu and Zn with organic carbon. The QRVs for Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn followed the same trend as the average metals contents. In Chapter III, the study on the plants grown (soybean and wheat) in soils with different clay contents with the addition of inorganic salts of some metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) was presented. The soybeans grain (first crop) decreased at the higher metal rate application on sandy soils. Dry matter and grain production of the following two wheat crops weren't affect by the metal application. The metals contents on the soybeans and wheat, in general, increased according to the applied rates, reaching toxic levels in all the treatments at the Zn highest application rate. Metal transfer from the plant dry matter to the grains was on average high to very high for Cu, Ni and Zn, low for Cd and Cr and very low for Pb. Metal absorption by plants decreased by more than 90 % for Pb, 71 % as average for Cd and Zn and 42 % as average for Cr, Cu and Ni, on plants grown on high clay contents soils.

¹ Doctoral thesis in Soil Science. Soil Science Pos-Graduation Program, Faculty of Agronomy, Federal University of the Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brazil. (174 p). March, 2017. Research supported by CAPES.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	01
2. CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 Definição de metais pesados	03
2.2 Origem dos metais pesados no solo	04
2.3 Contaminação do solo por metais pesados	05
2.4 Dinâmica dos metais pesados no solo	06
2.5 Valores orientadores de qualidade do solo	07
2.6 Legislações para o descarte de resíduos no solo	12
2.6.1 Utilização do solo para descarte de resíduos no Estado do Rio Grande do Sul	13
2.6.1.1 Estudo de longo prazo em microparcelas	17
2.6.1.2 Os resíduos de curtume e a legislação estadual -	18
2.6.2 A legislação americana	20
2.6.3 A legislação brasileira	27
2.6.3.1 Tratamento e utilização de lodo de esgoto no Estado de São Paulo	27
2.6.3.2 Tratamento e utilização do lodo de esgoto no Estado do Paraná	29
2.6.4 Legislação CONAMA	33
2.6.4.1 Resoluções CONAMA	33
2.6.5 Considerações finais sobre o descarte de resíduos no solo	36
3. CHAPTER II - NATURAL FERTILITY AND METALS CONTENTS IN SOILS OF THE RIO GRANDE DO SUL STATE (BRAZIL)	39
3.1 Abstract	39
3.2 Resumo	40
3.3 Introduction	41
3.4 Material and Methods	43
3.4.1 Soil samples	43
3.4.2 Chemical, physical and mineralogical characterization of the soils for agricultural use	43
3.4.3 Semitotal metals contents	45
3.4.4 Statistical analysis of the data for soils agricultural use ----	45

3.4.5	Statistical analyses of the semitotal soils metals contents	47
3.4.6	Quality reference values (QRVs) for semitotal metals analytical data -----	47
3.5	Results and Discussion -----	48
3.5.1	Soil fertility evaluation -----	48
3.5.1.1	Soil acidity -----	48
3.5.1.2	Phosphorus, potassium, organic carbon and nitrogen and cation exchange capacity -----	48
3.5.1.3	Exchangeable calcium, magnesium, manganese and sodium and extractable zinc, copper, boron and sulphur -----	53
3.5.1.4	Iron oxides -----	54
3.5.2	Semitotal metals contents -----	54
3.5.2.1	Principal component analysis (PCA) -----	54
3.5.2.2	Analysis of variance by randomization tests -----	57
3.5.2.3	Spearman correlation between metals and soils attributes -----	60
3.5.2.4	Quality reference values (QRVs) -----	60
3.6	Conclusions -----	64
3.7	Literature Cited -----	65
3.8	Appendices -----	70
4.	CAPÍTULO III - CULTIVO DE PLANTAS EM SOLOS COM ADIÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS DE ALGUNS METAIS PESADOS -----	75
4.1	Resumo -----	75
4.2	Abstract -----	75
4.3	Introdução -----	76
4.4	Material e Métodos -----	77
4.4.1	Solos utilizados -----	77
4.4.2	Metais adicionados e tratamentos -----	78
4.4.3	Cultivos em 1994/95 -----	81
4.4.4	Cultivos em 1996 -----	81
4.4.5	Cultivos em 2003 -----	81
4.4.6	Cultivos a partir de 2009 -----	82
4.4.6.1	Cultivo da soja -----	83
4.4.6.2	Primeiro cultivo do trigo -----	84
4.4.6.3	Segundo cultivo do trigo -----	84

4.4.7	Análise estatística -----	85
4.5	Resultados e Discussão -----	85
4.5.1	Rendimento de matéria seca dos cultivos -----	85
4.5.2	Teores dos metais nos grãos e na parte aérea dos cultivos -----	88
4.5.2.1	Cádmio nas plantas -----	88
4.5.2.2	Cromo nas plantas -----	90
4.5.2.3	Cobre nas plantas -----	92
4.5.2.4	Níquel nas plantas -----	94
4.5.2.5	Chumbo nas plantas -----	95
4.5.2.6	Zinco nas plantas -----	97
4.5.2.7	Considerações gerais referentes aos teores dos metais nas plantas -----	99
4.5.3	Análise conjunta dos teores de metais nos tecidos das plantas -----	100
4.5.3.1	Absorção dos metais pelas raízes e sua presença na parte aérea das plantas -----	102
4.5.3.2	Transferência dos metais da parte aérea das plantas para os grãos -----	103
4.5.3.3	Atenuação da absorção do metal por atributos do solo -----	104
4.5.4	Crítérios para descarte de resíduos no solo -----	106
4.5.5	Análises dos solos coletados após os cultivos do trigo ----	109
4.5.6	Análise de correlação entre os teores de metais e os atributos do solo -----	112
4.6	Conclusões -----	113
4.7	Apêndices -----	114
5.	CONCLUSÕES GERAIS -----	159
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	161

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 2.1.	Teores aproximados de metais pesados em tecido foliar, em peso seco, para várias espécies de plantas -----	04
Tabela 2.2.	Quantidades máximas cumulativas de metais que podem ser adicionados por lodo de esgoto e outros resíduos no solo, conforme as normas de diversos países (ou estados)	14
Table 3.1.	Soils groups with their parent materials, distribution in the Rio Grande do Sul State (Brazil) and number of samples used in this study -----	44
Table 3.2.	Chemical, physical and mineralogical soils attributes determined, analytical methodology used and reference values -----	46
Table 3.3.	Average contents, for soils groups, of soil parameters used for liming and NPK fertilization recommendations for agricultural crops -----	49
Table 3.4.	Correlation coefficients obtained by principal component analysis (PCA) relating metals to the axes of the ordination diagram -----	56
Table 3.5.	Average contents, standard deviations and ranges of semitotal Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn on the soils group 1 and group 2 - 5 -----	59
Table 3.6.	Spearman correlation coefficients (r_s) between soils attributes and metals. Correlation coefficients > 0.65 are in bold -----	61
Table 3.7.	Averages quality reference values (QRVs) for metals, in the percentile 90, by soils groups for the natural metals contents in soils of the Rio Grande do Sul State (Brazil) ----	62
Tabela 4.1.	Classificação e médias dos valores da caracterização inicial dos solos, agrupados conforme o teor de argila (Missio, 1996) -----	78
Tabela 4.2.	Quantidades adicionadas de metais por grupos de solos, em outubro de 1994 (1ª aplicação) e em dezembro de 2009 (2ª aplicação) -----	80
Tabela 4.3.	Médias das quantidades de matéria seca produzida pelos grãos de soja, pela parte aérea e grãos do trigo (1º cultivo) e pela parte aérea do trigo (2º cultivo) por grupos de solos. Médias de duas repetições por tratamento -----	86

Tabela 4.4.	Interpretação dos fatores da análise conjunta dos teores de metais nas plantas a considerar para o estabelecimento de quantidades de metais que podem ser adicionados no solo por resíduos -----	105
Tabela 4.5.	Valores máximos nas análises (VMAs) de solo para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que poderiam ser praticados em solos do Estado do Rio Grande do Sul (RS) para atingir valores de prevenção e de investigação agrícola (VPs e VIs, respectivamente) em solos do grupo 1 (formados sobre basalto) e do grupo 2 - 5 (outros), conforme os respectivos valores de referência de qualidade (VRQs), comparados com os valores máximos de metais conforme a orientação estadual proposta por Rodrigues et al. (1993) para o Estado do RS -----	108
Tabela 4.6.	Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os teores de metais e os atributos da camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo) ---	112

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figure 3.1.	Map of soils groups of the Rio Grande do Sul State (Brazil) according to soil parent material based on the geological map (CPRM, 2006) and on the geomorphological provinces map (Streck et al., 2008). Source: adapted from FEPAM (2014). -----	44
Figure 3.2.	Average contents of exchangeable Ca, Mg, Al and Mn on the soils groups according to Table 3.1. -----	50
Figure 3.3.	Average contents of extractable Zn, Cu, B and S on the soils groups according to Table 3.1. -----	51
Figure 3.4.	Average contents of exchangeable Na, total N and iron oxides of low crystallinity (Fe _o) and high crystallinity (Fe _d) on the soils groups according to Table 3.1. -----	52
Figure 3.5.	Ordination diagram obtained by principal component analysis (PCA) for metals and soils groups, according to Table 3.1. The metals are represented by vectors and soils groups by dots. -----	55
Figure 3.6.	Average contents (\pm standard deviation) of semitotal Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn values on the soils groups according to Table 3.1 (Averages with the same letters are not statistically different at randomization test from the Euclidean distance ($p < 0.05$)). -----	58
Figura 4.1.	Teores de Cd nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. --	89
Figura 4.2.	Teores de Cd nas folhas (1 ^o cultivo) e na planta inteira (2 ^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. -----	89
Figura 4.3.	Teores de Cr nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. --	91
Figura 4.4.	Teores de Cr nas folhas (1 ^o cultivo) e na planta inteira (2 ^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. -----	91
Figura 4.5.	Teores de Cu nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. --	93
Figura 4.6.	Teores de Cu nas folhas (1 ^o cultivo) e na planta inteira (2 ^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. -----	93

Figura 4.7.	Teores de Ni nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. --	95
Figura 4.8.	Teores de Ni nas folhas (1º cultivo) e na planta inteira (2º cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. -----	95
Figura 4.9.	Teores de Pb nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. --	96
Figura 4.10.	Teores de Pb nas folhas (1º cultivo) e na planta inteira (2º cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. -----	96
Figura 4.11.	Teores de Zn nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. --	98
Figura 4.12.	Teores de Zn nas folhas (1º cultivo) e na planta inteira (2º cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas. -----	98
Figura 4.13.	Teores médios de Cd, Cr e Cu semitotais e Cu extraível determinados nos solos (por grupos) ao final do segundo cultivo de trigo e quantidades totais adicionadas. -----	110
Figura 4.14.	Teores médios de Ni, Pb e Zn semitotais e de Zn extraível determinados nos solos (por grupos) ao final do segundo cultivo de trigo e quantidades totais adicionadas. -----	111

RELAÇÃO DE APÊNDICES

Appendix 3.1.	Wavelengths selected, detection limits (DL) and practical quantitation limits (PQL) by ICP - OES, for the USEPA 3050B method used -----	70
Appendix 3.2.	Semitotal metals contents in reference material of certificates soil BCR - 142 R determined by the USEPA 3050B method -----	70
Appendix 3.3.	Spearman correlation coefficients (r_s) between soils attributes. Correlation coefficients > 0.65 are in bold ----	71
Appendix 3.4.	Spearman correlation coefficients (r_s) between metals. Correlation coefficients > 0.65 are in bold -----	72
Appendix 3.5.	Quality Reference Values (QRVs), in the percentiles 75 and 90, by soils groups, of the natural metals contents in soils of the Rio Grande do Sul State (Brazil) (Althaus et al., 2013) -----	73
Appendix 3.6.	CONAMA (420/2009) Resolution guidelines for prevention and investigation values for the metals determined in this study -----	74
Apêndice 4.1.	Atributos químicos da camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados em 2009 -----	114
Apêndice 4.2.	Volume total dos solos da camada superficial (soma das duas repetições) e quantidades (em g tratamento ⁻¹) de corretivo (PRNT = 100), de P ₂ O ₅ (superfosfato triplo) e de K ₂ O (KCl) adicionados antes do cultivo da soja (em 17.12.2009) -----	118
Apêndice 4.3.	Quantidades de metais adicionados (em g tratamento ⁻¹) antes do cultivo da soja (em 18.12.2009): cádmio (Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O), cromo (Cr ₂ (SO ₄) ₃ .7H ₂ O), cobre (CuSO ₄ .5H ₂ O), níquel (NiCl ₂ .6H ₂ O) e zinco (ZnSO ₄ .7H ₂ O) -----	120
Apêndice 4.4.	Matéria seca dos grãos de soja. Médias de duas repetições -----	123
Apêndice 4.5.	Matéria seca da parte aérea e dos grãos de trigo (1 ^o cultivo). Médias de duas repetições -----	124
Apêndice 4.6.	Matéria seca da parte aérea do trigo (2 ^o cultivo). Médias de duas repetições -----	125
Apêndice 4.7.	Teores de metais na matéria seca das folhas e dos	

	grãos de soja -----	126
Apêndice 4.8.	Teores de metais na matéria seca da parte aérea do trigo (1º cultivo) -----	132
Apêndice 4.9.	Teores de metais na matéria seca da parte aérea do trigo (2º cultivo) -----	135
Apêndice 4.10.	Teores de alguns nutrientes na matéria seca das folhas e dos grãos de soja -----	138
Apêndice 4.11.	Teores de alguns nutrientes na matéria seca da parte aérea do trigo (1º cultivo) -----	140
Apêndice 4.12.	Teores de alguns nutrientes na matéria seca da parte aérea do trigo (2º cultivo) -----	142
Apêndice 4.13.	Valores das médias dos teores dos metais determinados anteriormente (na parte aérea e nos grãos do trigo) e das médias dos teores determinados na parte aérea do trigo (1º e 2º cultivos) no trabalho atual -----	144
Apêndice 4.14.	Atributos químicos da camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo) ----	147
Apêndice 4.15.	Teores de metais na camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo) ----	152
Apêndice 4.16.	Teores de metais na camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo). ----	156

1. INTRODUÇÃO GERAL

Metais pesados referem-se a um grupo heterogêneo de elementos químicos que incluem, além de metais, como Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn, também semimetais, como o As, e não-metais, como o Se. São elementos que possuem densidade maior que 6 g cm^{-3} ou raio atômico maior que 20 \AA (Alloway, 2010).

A ocorrência natural de metais pesados em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. Em condições naturais, os metais pesados ocorrem normalmente em baixas concentrações no solo e em formas lentamente disponíveis, não representando riscos para o homem, animais e plantas.

Contudo, atividades antrópicas, como as industriais, agrícolas e de mineração, podem aumentar significativamente a concentração de metais pesados em solos, causando a contaminação dos mesmos e podendo comprometer o ambiente (Alloway, 2010).

O solo apresenta grande capacidade de decompor ou inativar materiais potencialmente prejudiciais ao ambiente, por processos físico-químicos e microbiológicos, impedindo que compostos poluentes alcancem as águas subterrâneas ou sejam absorvidos pelas plantas (Costa et al., 2010).

O solo, portanto, pode ser uma alternativa para a destinação final de resíduos com potencial poluente (Quadro, 2008; Scolmeister, 1999). Porém, com o intuito de também preservar a qualidade dos solos, gerou-se a necessidade do estabelecimento de valores orientadores de qualidade para

metais pesados e outras substâncias, conforme exigência do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pela Resolução CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009). Estes valores permitem identificar e avaliar a necessidade de recuperação de áreas contaminadas, considerando o correto descarte de resíduos com potencial poluente no solo, atividade esta que também deve ser regulamentada para a manutenção da qualidade ambiental, como ocorre no caso do lodo de estações de tratamento de esgoto - ETEs (CONAMA, 2006).

Considerando o que foi exposto anteriormente e a fim de aprofundar os conhecimentos a respeito, esta tese está apresentada em três capítulos.

No Capítulo I é apresentada a revisão bibliográfica deste estudo, abordando a definição, a origem e a dinâmica dos metais pesados no solo, a contaminação do mesmo por estes elementos, os valores orientadores de qualidade do solo e as legislações para o descarte de resíduos no solo.

No Capítulo II é apresentado o estudo referente à fertilidade natural e aos teores naturais de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn), em valores médios, comparados com os valores de referência de qualidade (VRQs), conforme sugerido pela Resolução CONAMA nº 420/2009, determinados em solos do Estado do Rio Grande do Sul (Brasil), amostrados em áreas sem prévia atividade antrópica aparente, em cinco grupos de solos, conforme o seu material geológico de formação.

No Capítulo III é apresentado o estudo referente ao cultivo de plantas (soja e trigo) em solos com diferentes teores de argila com a adição de sais inorgânicos de alguns metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn).

Portanto, o objetivo geral deste estudo foi a determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul (Brasil) e a avaliação dos efeitos da adição de metais em solos e em plantas cultivadas.

2. CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Definição de metais pesados

O termo “metais pesados” é usado para denominar um grupo heterogêneo de elementos químicos que incluem, além de metais, como Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn, também semimetais, como o As, e não-metais, como o Se. Essa denominação não possui definição consensual, regulamentada por entidade científica especializada, como a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Duffus, 2002), porém é a denominação mais antiga e é muito abrangente, sendo usada para elementos de massa atômica relativamente alta ($> 5 \text{ g cm}^{-3}$) (Alloway, 2010).

Outros termos, como “elemento-traço” ou “metal-traço”, também são utilizados, porém para a Química Analítica Quantitativa são inadequados, uma vez que o quantitativo “traço” designa concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela técnica instrumental utilizada (Soares, 2004). O termo “elementos potencialmente tóxicos” também tem sido utilizado por alguns pesquisadores (Abreu Junior e Nogueira, 2010; Nogueira, 2012).

Embora denotem toxicidade, alguns metais pesados, como Co, Cu, Ni e Zn, são essenciais e benéficos quando em concentrações adequadas para as plantas (Tabela 2.1), animais ou ambos, sendo então denominados de micronutrientes. Em altas concentrações podem ser tóxicos (Alloway, 2010). Outros elementos, como Cd, Pb, Hg e As, não possuem função biológica conhecida (Alloway, 2010). Conforme a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), metais pesados, como As, Pb e Hg, estão entre

as substâncias mais tóxicas, necessitando de prioridade de monitoramento e controle (Guilherme, 1999).

Tabela 2.1. Teores aproximados de metais pesados em tecido foliar, em peso seco, para várias espécies de plantas ⁽¹⁾

Metal	Deficiente	Suficiente / Normal	Excessivo / Tóxico	Tolerância em plantas
	----- mg kg ⁻¹ -----			
Cd	-	0,05 - 0,2	5 - 30	0,05 - 0,5
Co	-	0,02 - 1	15 - 50	5
Cr	-	0,1 - 0,5	5 - 30	2
Cu	2 - 5	5 - 30	20 - 100	5 - 20
Hg	-	-	1 - 3	0,2 ⁽²⁾
Ni	-	0,1 - 5	10 - 100	1 - 10
Pb	-	5 - 10	30 - 300	0,5 - 10
V	-	0,2 - 1,5	5 - 10	-
Zn	10 - 20	27 - 150	100 - 400	50 - 100

⁽¹⁾ Conforme Kabata-Pendias (2011). ⁽²⁾ no tecido verde.

2.2 Origem dos metais pesados no solo

Quanto à origem, os metais no solo podem ser classificados como: (1) litogênicos - metais oriundos de fontes geológicas (material de origem); (2) pedogênicos - metais advindos de fontes litogênicas, mas modificados devido aos processos de formação do solo; e, (3) antropogênicos - metais depositados sobre e/ou dentro dos solos, como resultado de atividades exercidas pelo homem (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

A ocorrência natural de metais pesados em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. A relação do solo com o material de origem é bastante evidenciada quando o primeiro é formado *in situ* sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados. Solos com origem em rochas básicas, como o basalto, naturalmente com maiores teores de metais, apresentam maiores concentrações de metais pesados, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos e sedimentos diversos (Fadigas et al., 2010).

2.3 Contaminação do solo por metais pesados

Em condições naturais, os metais pesados ocorrem normalmente em baixas concentrações no solo e em formas lentamente biodisponíveis, não representando riscos para o homem, animais e plantas (Alloway, 2010; Kabata-Pendias, 2011). Contudo, atividades antrópicas, como as industriais, agrícolas e de mineração, sejam por fontes pontuais ou difusas, modificaram esse cenário (Alloway, 2010), aumentando significativamente a concentração de metais pesados em solos.

Os metais litogênicos são mais estreitamente relacionados com a rocha matriz e, quando presentes no solo, permanecem ligados aos componentes originais, enquanto os provenientes de fontes antropogênicas se associam aos componentes menos estáveis e se ligam mais fracamente (Alloway, 2010).

A contaminação do solo e das águas por metais pesados pode alterar os componentes funcionais dos ecossistemas, pelo aporte de materiais deletérios à saúde humana e animal (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). A contaminação do solo por metais pesados é prejudicial por serem estes persistentes, não-degradáveis, teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos (Alloway, 2010). Além disso, o aumento da disponibilidade e absorção dos metais pelas plantas pode comprometer o meio ambiente, mediante sua introdução na cadeia alimentar, inclusive com possibilidade de contaminação humana e animal, quando aplicados em doses altas e sem critérios que assegurem baixo impacto ambiental (Araújo e Nascimento, 2005).

O acúmulo de metais pesados pode ser muito variável de um órgão para outro dentro da planta. Conforme Marschner (1995), os teores de metais pesados, incluindo também os micronutrientes, de maneira geral apresentam concentrações na matéria seca das plantas na seguinte ordem: > raízes de reserva > folha > tubérculos > frutos carnosos > sementes.

Entretanto, algumas formas de metais pesados consideradas muito tóxicas podem não apresentar alta mobilidade em solos, o que realça o importante papel dos solos como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias, 2011).

2.4 Dinâmica dos metais pesados no solo

O conhecimento das reações que controlam a dinâmica dos metais no solo é essencial para avaliar os impactos que estes podem provocar no ambiente (Biondi, 2010).

De acordo com Alloway (2010), os metais pesados podem estar presentes em solos principalmente nas seguintes formas: solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente (quimiossorvidos), ligados a materiais orgânicos insolúveis e precipitados. Quando na forma solúvel, os metais pesados podem apresentar-se como íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos. Nesta forma os metais pesados são absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo. Na forma trocável, os metais estão adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais (complexos de esfera externa). A capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais na forma trocável; entretanto, devem ser considerados fatores como seletividade do metal, pH, atividade iônica da solução e concentração de outros cátions. Quando adsorvidos especificamente (quimiossorvidos), os metais estão adsorvidos por ligação covalente (complexos de esfera-interna) a sítios específicos de filossilicatos, óxidos e matéria orgânica. Esse tipo de interação requer alta energia de ligação, sendo os metais liberados de forma muito mais lenta do que as formas trocáveis. Metais ligados a materiais orgânicos insolúveis são metais complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana. Quando precipitados, os metais podem estar na forma de carbonatos, sulfatos, ou hidróxidos, entre outros.

A interação entre formas químicas dos metais presentes na solução do solo e a superfície de argilominerais e colóides orgânicos do solo, denominada adsorção, é o processo químico que mais altera a disponibilidade de metais no ambiente (Alloway, 2010). Este processo de alta seletividade garante que metais em concentrações maiores que a CTC sejam adsorvidos pelo solo (Biondi, 2010).

A dinâmica dos metais pesados no solo é influenciada por várias propriedades do solo, tais como: textura, pH, potencial redox (Eh), teor de matéria orgânica, CTC, composição mineral (teores e tipos de argilas e de

óxidos de Fe, Al e Mn), temperatura do solo e atividade microbiana (Alloway, 2010; Hooda, 2010; Kabata-Pendias, 2011).

Entre essas propriedades, o pH está entre as que mais afetam a distribuição química, mobilidade e disponibilidade de metais pesados no solo. A elevação do pH provoca aumento das cargas negativas nas superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico (Costa et al., 2010). Com exceção do Mo e do Se, a solubilidade dos metais pesados diminui com o aumento do pH.

A mobilidade e a disponibilidade dos metais dependem também das propriedades químicas dos metais, sendo elas: tipo e concentração dos mesmos, natureza e espécie química do metal, competição iônica entre metais, interações com outros elementos e seletividade pelos sítios de adsorção (Sposito, 2008; Paye et al., 2010).

Essas propriedades dos solos e dos metais controlam as concentrações de íons metálicos e complexos na solução do solo e exercem influência na absorção destes pelas plantas (Sposito, 2008).

Em geral, estudos de mobilidade têm demonstrado que os metais pesados Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd são relativamente mais móveis (Sheppard e Thibault, 1992). Costa (2005), avaliando a biodisponibilidade dos metais Cd, Cu, Pb, Ni e Zn em seis solos do Estado do Rio Grande do Sul, verificou que solos que possuem pouca matéria orgânica, baixos teores de óxidos de Fe e predomínio de minerais silicatados de baixa atividade apresentam maior risco ambiental, sendo os metais Cd, Ni e Zn mais móveis no perfil do solo.

2.5 Valores orientadores de qualidade do solo

A preocupação em preservar a qualidade dos solos gerou a necessidade do estabelecimento de valores orientadores de qualidade que permitam identificar áreas contaminadas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (CETESB, 2001; Soares, 2004; Biondi, 2010).

O estabelecimento dos valores orientadores possibilita avaliar a necessidade de recuperação de áreas contaminadas por metais pesados ou outras substâncias, considerando a correta disposição final de resíduos.

A determinação dos teores naturais dos metais nos solos é o primeiro passo para a definição de valores orientadores para o diagnóstico de possível contaminação, sendo essenciais para a proposição de legislação adequada para o monitoramento ou a intervenção legal condizentes com a realidade local, evitando-se ações inadequadas que provoquem prejuízos financeiros e sociais (Baize e Sterckeman, 2001).

No Brasil, diante de sua extensão territorial e sua diversidade geológica e pedológica, percebeu-se que um valor orientador estabelecido em uma determinada região não serviria para tal fim em outras regiões do país. O uso de valores orientadores internacionais, ou estaduais, poderia levar a avaliações inadequadas, pois existem diferenças nas condições climáticas, geológicas e pedogeomorfológicas de cada país e/ou estado, justificando o desenvolvimento de listas orientadoras próprias, compatíveis com a característica de cada um deles (Alleoni et al., 2005; Alloway, 2010; Kabata-Pendias, 2011).

Diante disso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pela Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009 (CONAMA, 2009), que 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, estabeleceu que os valores de referência de qualidade (VRQs) do solo para substâncias químicas naturalmente presentes fossem definidos pelos órgãos ambientais competentes dos estados e do Distrito Federal (CONAMA, 2009), tendo em vista as peculiaridades regionais.

Os VRQs para as substâncias inorgânicas que ocorrem naturalmente no solo são estabelecidos com base nos resultados analíticos obtidos de amostras coletadas nos principais tipos de solo de cada estado ou região (CONAMA, 2009). O CONAMA estabeleceu os procedimentos para o estabelecimento de VRQs de solos, sendo: (1) identificar os tipos de solos em cada estado, com base em critérios como o material de origem do solo

(litologia), relevo e clima, de modo a obter um conjunto de tipos de solo que representem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos de cada estado ou região; (2) determinar os parâmetros para caracterização do solo, como carbono orgânico, pH em água, capacidade de troca catiônica e teores de argila, silte, areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês; (3) extrair as substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras utilizando as metodologias analíticas USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou suas atualizações. Ambos os métodos são de determinação semitotal e são utilizados na determinação dos VRQs por considerarem que a fração extraída reflète com maior aproximação a biodisponibilidade dos metais pesados no solo (Paye, 2008). Métodos considerados semitotais permitem determinar a influência antropogênica e, por isso, podem ser usados no monitoramento ambiental (Alloway, 2010); (4) interpretar os dados e estabelecer os VRQs por substância, com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias, podendo os estados estabelecer um único VRQ ou um VRQ para cada tipo de solo.

No Estado do Rio Grande do Sul foram utilizadas 254 amostras da camada superficial (0 - 20 cm) dos solos, coletadas no início da década de 1980 (1982/83) em áreas sem aparente influência antrópica (pastagens ou florestas nativas) para a proposição de VRQs (CONAMA, 2009), apresentados inicialmente por Althaus et al. (2013), para os metais Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn. Esta proposta foi complementada com o devido estudo estatístico dos valores obtidos, objeto de estudo do Capítulo II.

No Estado de São Paulo foi utilizado um número variável entre 54 a 84 amostras coletadas nas profundidades de 0 - 20 cm e de 80 - 100 cm em áreas não utilizadas para agricultura; foram determinados os teores de Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Ag, Se, V e Zn sendo calculados e propostos os VRQs, com um valor único por elemento para este estado (CETESB, 2001, 2005, 2014).

Outros estados brasileiros também já apresentam resultados de pesquisas referentes à obtenção de teores naturais de metais pesados nos solos, como base para o estabelecimento de VRQs para seus estados ou regiões, tais como: Santa Catarina (Hugen, 2011), Paraná (Buschle, 2013), Minas Gerais (Caires, 2009), Região do Médio Paraíba - RJ (Mattos, 2014),

Espírito Santo (Paye, 2008; Paye et al., 2010), Pernambuco (Biondi, 2010; Biondi et al., 2011a; Biondi et al., 2011b), Zona costeira e semiárida de Pernambuco (Silva et al., 2015), Arquipélago de Fernando de Noronha - PE (Fabrício Neta, 2012), Paraíba (Almeida Júnior, 2014; Almeida Júnior et al., 2016), Rio Grande do Norte (Costa, 2013; Silva et al., 2013; Preston et al., 2014), Mato Grosso (Pierangeli et al., 2013), Mato Grosso e Rondônia (Sudoeste da Amazônia) (Santos, 2011; Santos e Alleoni, 2013).

Os VRQs para diversos metais pesados estão regulamentados pelos seus respectivos órgãos ambientais responsáveis nos Estados de São Paulo (CETESB, 2001, 2005, 2014), Minas Gerais (COPAM, 2011) e Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014).

Comparando-se os VRQs entre estados ou até mesmo dentro do mesmo estado, mas em regiões diferentes, verifica-se variação entre esses valores. Essa variação ocorre principalmente devido à diversidade dos materiais de origem (geologia) e a fatores pedogenéticos (Guilherme et al., 2005, Alleoni et al., 2005), bem como devido às características intrínsecas de cada classe de solo e metal analisado (Bini et al., 2011). Isso evidencia a necessidade da obtenção de VRQs levando-se em conta características geomorfológicas, pedológicas e geológicas da região de estudo, não justificando-se o estabelecimento de VRQs com valores únicos, sendo resultantes de uma série de interações de fatores variáveis para cada região.

Em estudos de teores naturais de metais para solos brasileiros (Fadigas et al., 2006) e para solos dos estados ou regiões do Rio Grande do Sul (Althaus, 2013), Santa Catarina (Hugen, 2011), Minas Gerais (Caires, 2009), Região do Médio Paraíba - RJ (Mattos, 2014) e do Espírito Santo (Paye, 2008; Paye et al., 2010) adotou-se para a determinação de VRQs algum tipo de agrupamento de solos, como pelo material de origem dos solos. Para o Estado do Rio Grande do Sul (Althaus, 2013) foi utilizada a separação dos solos conforme o seu material geológico de formação, sem considerar as classes de solos ou unidades de mapeamento. Mello e Abrahão (2013) relatam que, embora as unidades de solos sejam relativamente homogêneas, esta homogeneidade não se aplica aos metais pesados. Isso porque os critérios adotados no Sistema de Classificação de Solos foram elaborados sob o ponto de vista da gênese dos solos, que não considera a geoquímica dos

constituintes menores da crosta terrestre. A resposta está nos processos de diferenciação geoquímica da crosta terrestre, que afetam a distribuição diferencial dos metais pesados dentro de uma mesma formação geológica.

Com relação à utilização do percentil 75 ou 90 para a obtenção dos VRQs, muitos pesquisadores em universidades ou em órgãos ambientais optaram pelo percentil 75 para seus estados ou regiões, como: São Paulo (CETESB, 2014), Minas Gerais (COPAM, 2011), Santa Catarina (Hugen, 2011), Paraná (Buschle, 2013), Minas Gerais (Caires, 2009), Região do Médio Paraíba - RJ (Mattos, 2014), Pernambuco (Biondi, 2010; Biondi et al., 2011a; Biondi et al., 2011b), Zona costeira e semiárida de Pernambuco (Silva et al., 2015), Arquipélago de Fernando de Noronha - PE (Fabrício Neta, 2012), Paraíba (Almeida Júnior, 2014; Almeida Júnior et al., 2016), Rio Grande do Norte (Costa, 2013; Silva et al., 2013; Preston et al., 2014), Mato Grosso (Pierangeli et al., 2013), Mato Grosso e Rondônia (Sudoeste da Amazônia) (Santos, 2011; Santos e Alleoni, 2013). O uso do percentil 75 é o mais defendido por órgãos ambientais por ser mais restritivo. Porém, alguns outros estados, como Rio Grande do Sul (Althaus, 2013) e Espírito Santo (Paye, 2008; Paye et al., 2010), optaram pelo percentil 90.

Paye et al. (2010) constataram que ao ser mais restritivo, tendo em vista maior segurança ambiental, o número de casos de solos suspeitos de contaminação aumenta, o que obviamente traria desvantagens para o gerenciamento por parte dos órgãos ambientais das áreas contaminadas. Os autores também constatam que adotar o percentil 75 nem sempre significaria maior qualidade ambiental, visto que os dados para obtenção dos VRQ são obtidos a partir de áreas preservadas ou minimamente impactadas por efeito antrópico. Em consequência, a grande maioria dos valores que extrapolam o percentil 75, provavelmente, não representariam deterioração da qualidade ambiental dos solos. Por essa razão, Paye et al. (2010) e Santos (2011) afirmam que é mais razoável adotar o valor menos restritivo (percentil 90) ou adotar vários valores dentro de um mesmo estado, a partir de grupos de solos compatíveis quanto às suas propriedades, agrupados por critérios, de preferência pedogeoclimáticos e pedogeomorfológicos, com base em métodos estatísticos adequados.

Melo Júnior (2008), por argumentações estatísticas e pela prática mundial, também defende o percentil 90. O autor fala que pela retirada de valores anômalos, seguindo-se princípios estatísticos, já são eliminados valores extremos que possam ser, eventualmente, uma possível contaminação. E com a adoção do percentil 90 são eliminados mais 10 % de valores extremos. Ele também relata que órgãos ambientais ou instituições governamentais da comunidade mundial (Holanda, Comunidade Européia e Estados Unidos, por exemplo) também utilizam ou vem utilizando o percentil 90 ou até maior.

2.6 Legislações para o descarte de resíduos no solo

O estabelecimento de VRQs é a primeira etapa para a utilização racional do solo. Além da produção de alimentos, o solo desempenha outras funções no sistema água-solo-biota-plantas-gases. O funcionamento harmônico deste conjunto indica a sustentabilidade do sistema.

Pela multiplicidade de interações e reações de natureza físico-química e biológica que podem ocorrer entre os vários componentes que integram a fração solo no sistema, uma das principais funções do solo é a de inativação de alguns resíduos gerados nas grandes conglomerações urbanas do mundo moderno. A revolução industrial iniciada no século XVIII disponibilizou uma grande quantidade de bens e utensílios, além de muitos produtos químicos para saúde, lazer, transporte, etc. Ao término da vida útil destes bens, os mesmos devem ser reciclados, gerando grandes quantidades de resíduos.

O solo pode desempenhar um papel importante na manutenção da qualidade do ambiente. Há, portanto, a necessidade de regular esta atividade para a manutenção da qualidade ambiental.

Resíduos urbanos (lodos de estações de tratamento de esgoto - ETEs), sobras de alimentos, materiais decomponíveis, restos vegetais e resíduos de agroindústrias e outros têm sido reciclados via solo por séculos. Alguns destes resíduos, entretanto, apresentam alguns metais como componentes, além de organismos patogênicos e produtos químicos diversos.

Nas últimas décadas, cresceu exponencialmente o “lixo tecnológico”, em que são geradas grandes quantidades de metais, sendo alguns de grande

potencial poluente/tóxico, como Pb de acumuladores automotivos, Ni e Cd de baterias, Hg de lâmpadas, etc. A disposição indiscriminada destes materiais em “lixões” pode ser considerada uma fonte potencial de contaminação do ambiente. Caso este material não tenha a base orgânica, como ocorre em lodos de ETEs, seu potencial poluente pode ser muito alto.

Na Tabela 2.2 são apresentadas as quantidades máximas cumulativas de metais que podem ser adicionados por lodo de esgoto e outros resíduos no solo, conforme as normas de diversos países (ou estados).

Serão apresentados a seguir alguns aspectos referentes ao estabelecimento de diretrizes reguladoras para a utilização do solo como forma de descarte de resíduos, a nível local e em outros países. Cabe ressaltar que estes aspectos referentes ao descarte de resíduos no solo muitas vezes serão direcionados ao lodo de esgoto, devido haver mais pesquisas sobre o mesmo, porém tais aspectos também são aplicáveis a outros resíduos.

2.6.1 Utilização do solo para descarte de resíduos no Estado do Rio Grande do Sul

Até o início da década de 1980, o descarte de resíduos no solo, quer urbanos ou agroindustriais, era praticado esporadicamente e não regulamentado por legislação específica. Com a iniciativa do Governo Federal da implantação de um polo petroquímico no Estado, considerando aspectos econômicos e políticos, sendo denominado “3º Polo Petroquímico” (Polo Petroquímico, 2016), o quesito de descarte de resíduos gerados foi amplamente discutido pela sociedade, tendo em vista a má fama destes empreendimentos como “grandes poluidores do ambiente”. Geralmente, seus resíduos eram lançados ao mar, mesmo minimamente tratados.

O local para instalação deste polo deveria ser nas proximidades da Refinaria Alberto Pasqualini, localizada no município de Canoas, que produzia a nafta, matéria prima para a indústria de primeira geração de polietilenos. Foi então escolhido pelo Governo Estadual o município de Triunfo para a localização do referido Polo, tanto pela proximidade de Canoas como pela possibilidade de transporte hidroviário (pelo Rio Caí) e rodoviário (pela rodovia BR 386, conectada à BR 101 e à *Freeway*) (Polo Petroquímico, 2016). Os resíduos gerados deveriam ser tratados (tratamentos primário, secundário com

Tabela 2.2. Quantidades máximas cumulativas de metais que podem ser adicionados por lodo de esgoto e outros resíduos no solo, conforme as normas de diversos países (ou estados)

País / Estado	Ano inicial	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
----- kg ha ⁻¹ -----												
Brasil (CONAMA) ⁽¹⁾	2006	30	265	4	154	137	1,2	13	74	41	13	445
Brasil (CONAMA) ⁽²⁾	2009	70	600	6	300	400	24	100	140	360	-	900
Brasil (RS) ⁽³⁾	1993	-	-	5	1.000	280	2	-	70	1.000	-	560
Brasil (SP) ⁽⁴⁾	2001	70	1.000	7,2	300	1.520	2,4	22	380	300	48	3.800
Brasil (PR) ⁽⁵⁾	2002	30	265	4	154	137	1,2	13	74	41	13	445
EUA ⁽⁶⁾	1993	41	-	39	-	1.500	17	-	420	300	100	2.800
CEE ⁽⁷⁾	1986	-	-	2 - 6	-	100 - 280	2 - 3	-	60 - 150	100 - 600	-	300 - 600
Países Escandinavos ⁽⁸⁾	-	-	-	1,2	180	115	1,1	-	60	95	-	250
Nova Zelândia ⁽⁸⁾	1984	-	-	6	1.200	280	2	-	70	1.100	-	560
Canadá (Ontário) ⁽⁸⁾	-	-	-	3,2	240	200	1	-	64	120	-	440
Reino Unido ⁽⁹⁾	1981	10	-	5	1.000	280	2	-	70	1.000	-	560
Média ⁽¹⁰⁾	-	44	622	7,4	492	450	5,1	45	133	428	54	990
Variação	-	10 - 70	265 - 1.000	1 - 39	50 - 1.200	50 - 1.520	0,8 - 24	13 - 100	15 - 420	37,5 - 1.000	13 - 100	125 - 3.800

⁽¹⁾ Valores de cargas acumuladas conforme a Resolução CONAMA nº 375/2006 (CONAMA, 2006a); ⁽²⁾ Valores de investigação (VI) agrícola conforme a Resolução CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009); ⁽³⁾ Rodrigues et al. (1993); ⁽⁴⁾ Valores de investigação (VI) agrícola publicados inicialmente em 2001 (CETESB, 2001) e atualizados em 2005 (CETESB, 2005) e após em 2014 (CETESB, 2014); ⁽⁵⁾ Valores de cargas acumuladas publicadas inicialmente em 2002 (IAP, 2002) e 2003 (IAP, 2003) e atualizados em 2007 (SEMA, 2007) e após em 2009 (SEMA, 2009); ⁽⁶⁾ Valores publicados inicialmente em 1993 (USEPA, 1993) e revisados periodicamente (e-CFR, 2016) (valores cumulativos para 20 anos - 1/20 ano⁻¹); ⁽⁷⁾ Conselho da Comunidade Europeia (valores para pH em água entre 6 e 7) (CEC, 1986); ⁽⁸⁾ Dados não referidos foram reportados por Andreoli et al. (1999); Países Escandinavos: média dos países Dinamarca, Finlândia, Noruega e Suécia; Nova Zelândia: valores publicados inicialmente em 1984 e atualizados em 1992; ⁽⁹⁾ DoE/NWC (1981) (valores para pH em água entre 6 e 7); ⁽¹⁰⁾ Para o cálculo das médias gerais foram utilizadas as médias da variação apresentada para a CEE.

lodo ativado e terciário), devendo ser descartados no local destinado ao Polo (ALRS, 1982). O Estado adquiriu então uma propriedade no local (500 ha) para a localização do empreendimento.

O levantamento semidetalhado dos solos de 100 ha (área inicialmente destinada para o descarte de resíduos) foi efetuado por técnicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) com vistas à seleção das áreas mais adequadas ao tratamento e descarte dos resíduos a ser gerados (Klamt et al., 1982).

Os resíduos gerados deveriam ser tratados conforme as melhores técnicas utilizadas mundialmente, à época, sob a supervisão da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), sendo então criado o Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos (SITEL), órgão encarregado da execução e acompanhamento das obras, operacionalização do sistema, e monitoramento contínuo da atividade (SITEL/CORSAN, 2016).

Os resíduos sólidos e o tratamento de borras oleosas ficariam a cargo das indústrias instaladas no Polo (Sistema Centralizado de Controle de Resíduos Sólidos - SICECORS) em células impermeabilizadas, a céu aberto (SITEL/CORSAN, 2016). Todo o conjunto de tratamento de resíduos ficou a cargo da Secretaria Estadual de Saúde e Meio Ambiente que lançou concorrência internacional para o projeto.

Essa concorrência foi vencida pela empresa IMC/FILSAN Ltda (de São Paulo); o projeto previa a geração de lodo (após tratamento secundário - aeróbico) a ser descartado no solo, e efluente líquido (após tratamento terciário por lagoas de estabilização) a ser aplicado por aspersores (tipo canhão) em área de 50 ha (SITEL/CORSAN, 2016).

Para a elaboração do projeto de aplicação do lodo no solo foi subcontratada a empresa Wilson Nolan Inc. (de Okhahoma, USA), que apresentou projeto detalhado para esta operação (Nolan, 1982), com o apoio local (seleção de área e análises de solos) do Departamento de Solos da UFRGS.

Constaram deste plano as quantidades máximas de nutrientes de plantas e possíveis poluentes (metais) a ser aplicados nos diferentes campos do local denominado Fazenda de Lodo (com 23 ha no total) a ser instalada em área próxima à geração do lodo, devendo o mesmo ser aplicado

subsuperficialmente (injetado 5 a 20 cm de profundidade) por equipamento especial utilizado para esta operação (AG - GATOR), com tanque pressurizado e aplicadores com comando hidráulico e pneus de grande flotabilidade (Nolan, 1982).

As quantidades máximas de metais a ser aplicados e monitorados deveriam ser definidos conforme os teores dos mesmos nas plantas, situando-se dentro de faixas de adequabilidade em solos não contaminados (Tabela 2.1), disponíveis na bibliografia.

O sistema de aplicação do efluente líquido ficou a cargo da Magna Engenharia (de Porto Alegre) (Magna Engenharia, 2016). O conjunto do sistema de tratamento de resíduos ficou a cargo da Secretaria Estadual de Saúde e do Meio Ambiente, que lançou concorrência internacional para o projeto.

Ambos os sistemas foram implantados em 1985, sendo os primeiros resultados apresentados por Simon et al. (1985).

Em 2003 foi feita uma avaliação técnica de ambos os sistemas (efluentes líquidos e lodo). Para o caso da Fazenda de Lodo foi concluído que, mantidas a composição do lodo e a taxa de aplicação do mesmo à época, o limite de aplicação total de Zn (560 kg ha^{-1} - Tabela 2.2) seria atingido no ano de 2045 (o primeiro metal monitorado a atingir o limite máximo estabelecido no projeto) (Tedesco et al., 2004a). A partir desta data a área ficaria reservada para reflorestamento.

Na oportunidade, foi também estudado o desempenho da área destinada à aspersão do efluente líquido tratado, já em área ampliada para 100 ha. Foram observadas mudanças na vegetação, devido ao sistema ter se adaptado às condições de solo mal drenado. Amostras do líquido que chega ao Rio Caí coletadas em vários vertedouros apresentaram teores de sais e poluentes (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , sólidos em suspensão) inferiores aos determinados a jusante da área, provavelmente devido à diluição pela água da chuva, sendo o sistema compatível com áreas de *wetlands* (Tedesco et al., 2004b).

2.6.1.1 Estudo de longo prazo em microparcelas

Por solicitação do SITEL/CORSAN, foi iniciado no Departamento de Solos (UFRGS) um estudo em microparcelas (colunas de vasos em polietileno com 300 mm de diâmetro por 60 cm de altura) com o solo da Fazenda de Lodo, em três camadas, conforme a situação de campo e taxas de aplicação de lodo maiores, visando antever possíveis efeitos prejudiciais às plantas e ao solo.

As taxas de adição de lodo no solo foram estabelecidas em $20 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, divididas em cinco aplicações, após calagem (para pH 6,0 na camada superficial) e adubação com NPK conforme as recomendações vigentes à época para pastagens perenes, mantendo-se o solo sempre coberto. Foram cultivados capim-pangola (*Digitaria decumbens* Stent.) e azevém (*Lolium multiflorum* Lam.), além da vegetação nativa, sem pastejo (SITEL/CORSAN, 2016).

Este experimento foi iniciado em 1985, prevendo-se a duração de seis anos. Nos primeiros dois anos foram aplicadas doses de lodo duas vezes maiores que as praticadas no campo; nos quatro anos seguintes foram adicionados tratamentos com adições de até quatro vezes maiores de lodo, além de serem adicionados os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na forma de sais solúveis em alguns tratamentos, em quantidades máximas aceitas pela legislação do Conselho da Comunidade Europeia (CEC, 1986) (para um período de 10 anos) (Tabela 2.2) utilizando-se os mesmos cultivos.

Os teores destes metais na parte aérea das plantas nos tratamentos com as maiores adições de lodo situaram-se na faixa de variação normal em áreas não contaminadas (Tedesco et al., 1993a,b).

Em 1992 foi feita amostragem do solo da camada superficial visando a correção da acidez (para pH 6,0) e adubação mineral (com NPK), sendo cultivado o tomateiro (verão) e aveia (inverno) para determinação dos metais nos frutos e nos grãos, respectivamente. Os teores de metais também apresentaram valores equivalentes aos obtidos em solos não contaminados (Tedesco et al., 1993c).

Os vasos foram a seguir deixados a céu aberto até 1999, sendo então desmontados e amostradas as três camadas de solo, para determinar a densidade *in situ* da camada superficial (onde foi aplicado o lodo) e teores semitotais dos metais (por extração com HNO_3 - HClO_4 conc.) e por extração

sequencial nas três camadas, sendo as mesmas repostas na devida sequência (Gaivizzo, 2001). A mobilidade dos metais para as camadas subsuperficiais do solo aumentou na ordem: Zn > Cd > Ni > Cu > Pb.

A seguir, as microparcelas foram mantidas a céu aberto até 2007 (por 17 anos após a última aplicação de lodo), com vegetação de plantas invasoras.

Para avaliar a possibilidade de reutilização do solo com sistemas produtivos foi feita amostragem da camada superficial do solo (com trado calador) para determinação do volume da camada, avaliação da fertilidade (pH em água, índice SMP, matéria orgânica, P e K disponíveis, Al, Ca e Mg trocáveis, S, Zn e Cu extraíveis) e teores semitotais de metais (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) extraídos por HNO₃ - HClO₄ conc.), sendo adicionados gesso e MgSO₄ no tratamento sem correção da acidez, para obter 2,0 e 0,5 cmol_c dm⁻³ de Ca e Mg, respectivamente, e correção da acidez (para pH 6,0). Os teores de P nos tratamentos com adição de lodo foram altos, adicionando-se N e K conforme as recomendações dos cultivos seguintes (SBCS/NRS, 2004).

Em 2008 foi cultivado o milho (para obtenção de matéria seca) e o feijão (para coleta de grãos). Em 2009 foi cultivado rabanete para determinação dos metais nas folhas e nas raízes, que também apresentaram teores obtidos nas faixas de plantas cultivadas em solos não contaminados (Santos, 2010).

2.6.1.2 Os resíduos de curtume e a legislação estadual

Há décadas, o Estado do Rio Grande do Sul é líder nacional na atividade coureiro/calçadista e exportador de couros, com maior concentração de empresas no Vale do Rio dos Sinos. São gerados, portanto, grande quantidade de resíduos, como lodos de ETEs, serragem e pó de lixadeira, bem como retalhos de couros das fábricas de calçados e de artigos diversos (roupas, bolsas, cintos, estofados, etc.).

Muitas vezes estes resíduos eram descartados no solo, sem critérios regulatórios. O primeiro trabalho de pesquisa conduzido no Estado do Rio Grande do Sul com o objetivo de estudar esta possibilidade foi apresentado por Teixeira (1981), em estudo de microparcelas, mostrando que estes resíduos poderiam ser utilizados no solo, com certos cuidados.

Foi constituído então um grupo de trabalho formado por técnicos da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) e da Faculdade de Agronomia (UFRGS) para apresentar diretrizes visando conduzir testes de campo com estes materiais. Foi então elaborado um documento, apresentado no XXII IULTCS CONGRESS (Congresso da União Internacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro), com orientações para esta atividade, em áreas experimentais (Rodrigues et al., 1993), indicando as quantidades máximas de metais que poderiam ser aplicados no solo, apresentadas na Tabela 2.2, bem como instruções de monitoramento, relatórios, metodologia analítica, etc. Estes valores foram baseados nos praticados em outros países como Estados Unidos (Nolan, 1982), Inglaterra (DoE/NWC, 1981) e Conselho da Comunidade Europeia (CEC, 1986).

O primeiro experimento de campo foi implantado na Estação Experimental Agronômica da UFRGS, em Eldorado do Sul, cujos resultados foram apresentados por Ferreira (1998) e publicados por Ferreira et al. (2003), sendo o trabalho continuado a seguir, com outra aplicação de resíduos (Kray, 2001), cujos resultados foram publicados por Kray et al. (2008).

Nestes trabalhos foram avaliados o valor corretivo da acidez do solo do lodo de ETEs de curtume, aplicado até a quantidade de 22,4 t ha⁻¹ de matéria seca (para atingir pH 6,0) e suprimento de nitrogênio para os cultivos de soja e milho (2,8 e 8,6 t ha⁻¹ de grãos, respectivamente). Foram adicionados até 1.337 kg ha⁻¹ de Cr pelos resíduos. Não foi observada translocação de Cr para a camada subsuperficial do solo (Quadro, 2008) e os teores médios de Cr tanto na parte aérea da folhas como nos grãos dos cultivos situaram-se na faixa usualmente encontrada em plantas cultivadas em solos não contaminados (Pais e Benton Jones, 1997; Kabata-Pendias, 2011).

Outros trabalhos foram conduzidos no Estado do Rio Grande do Sul visando o descarte de resíduos de curtume no solo (Selbach et al., 1991; Castilhos, 1998; Domaszak, 2000; Konrad e Castilhos, 2002; Quadro, 2008; Bianchin, 2011), em São Paulo (Alcântara et al., 2007) e na Itália (Silva, 1989). Estes trabalhos indicaram que estes resíduos podem ter efeito corretivo da acidez e serem fontes de nutrientes de plantas (principalmente N e Ca). As quantidades a ser aplicadas dependem do poder de neutralização (PN) de

correção da acidez do material para manter o pH do solo inferior a 6,5 (Selbach et al., 1991).

Como o Cr (III) contido nos resíduos é pouco absorvido pelas plantas, justifica-se a aplicação de maiores quantidades totais deste metal (Tabela 2.2). No Estado do Rio Grande do Sul (município de Estância Velha) está localizada uma indústria que processa resíduos de curtimento de peles com Cr, utilizando hidrólise a alta temperatura e obtendo adubo orgânico (fonte de N), destinado à exportação (Bavaresco, 2012).

2.6.2 A legislação americana

Até a década de 1960, o descarte de resíduos no solo era pouco controlado, dependendo dos técnicos das operadoras de ETEs, em geral municipais (*Publicly Owned Treatment Works - POTW*) (U.S., 2002b) e/ou de consultores na área. Os projetos de descarte, em geral, especificavam as áreas, forma e frequência de aplicação, quantidades aplicadas, composição dos lodos e análises das plantas crescendo nessas áreas, principalmente quando utilizadas para pastagens.

Veículos especiais destinados à aplicação subsuperficial de lodo (tanques pressurizados com hastes por comando hidráulico, tração fracionada e pneus largos) começaram a ser utilizados. No caso de lodos mais desidratados (com mais de 10 % de sólidos) eram utilizados aplicadores de adubo orgânico ou calcário para posterior enterrio dos resíduos por aração/gradagem.

Pela análise das plantas e quantidades aplicadas, poder-se-ia acompanhar tecnicamente o processo, para obter concentrações de nutrientes (e metais) que estivessem nas faixas aceitáveis (normalmente determinadas em áreas agrícolas), conforme a bibliografia (Kabata-Pendias, 2011), apresentadas na Tabela 2.1. Nessa tabela são apresentados também os valores determinados em áreas contaminadas (em geral áreas de mineração ou de descartes de resíduos de indústrias); os valores entre essas duas faixas indicam probabilidade, ou alguns casos que podem indicar áreas contaminadas.

No caso de aplicações continuadas, ou de doses muito altas de lodo, poderia ocorrer o excesso de nutrientes, principalmente de N e P, podendo

ocorrer lixiviação de nitrato para camadas subsuperficiais e para o aquífero, íon este prejudicial à saúde, principalmente em crianças.

Por esta forma de procedimento ser bastante empírica, foram sendo estabelecidas tabelas para taxas de aplicação de resíduos e monitoramento de áreas de descarte, evitando-se atingir concentrações reconhecidamente tóxicas (por sintomas de toxidez nas plantas e/ou pela contaminação do lençol freático).

Em 1972, o Congresso americano promulgou o decreto “*Clean Water Act*” (complementado em 1986 e atualizado em 2002), além de outras medidas, visando a preservação do ambiente (*Resource Conservation and Recovery Act, Safe Drinking Water Act*) (U.S., 2002b).

Em Universidades e Centros de Pesquisa (municipais ou pelo USDA - *United States Department of Agriculture*), foram intensificados estudos nesta área, sendo obtidos muitos dados experimentais nas diversas áreas do sistema solo-água-plantas-animais-biota e humanos. Os resultados eram disponibilizados à sociedade em encontros técnicos (*workshops*), congressos e bibliografia (Page et al., 1987).

Em dezembro de 1980 foi assinado pelo Presidente Jimmy Carter (um agricultor) o decreto “*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act - CERCLA*” (U.S., 2002a) destinado a identificar e mapear locais contaminados e destinar recursos federais para a recuperação/inativação dessas áreas, com cooperação com as municipalidades. Este programa foi conhecido como “*Superfund*”, devido à grande quantidade de recursos destinados ao mesmo. Para a execução/supervisão dos trabalhos foi indicada a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA).

Além de metais pesados, foram estabelecidos limites para outros componentes potencialmente tóxicos para resíduos diversos, principalmente orgânicos (*Soil Screening Levels*), visando identificar locais contaminados (USEPA, 1992, 1993).

Muitos pesquisadores e técnicos foram engajados neste trabalho, visando preservar a qualidade ambiental e a proteção à saúde humana. Foram propostas pelos técnicos da USEPA várias rotas possíveis de contaminação (USEPA, 1992, 1993), desde o descarte do lodo de esgoto (LE) no solo por

metais possivelmente tóxicos e/ou produtos químicos diversos (inseticidas, solventes, combustíveis, PCBs (*polychlorinated biphenil*), produtos voláteis, etc.), assim sendo:

A - Aplicação no solo (uso agrícola subsuperficial)

Rota 1: LE - solo - plantas - humanos

Rota 2: LE - solo - plantas - jardim doméstico

Rota 3: LE - solo - crianças

Rota 4: LE - solo - plantas - animais - humanos

Rota 5: LE - solo - animal - humanos

Rota 6: LE - solo - plantas - toxicidade animal

Rota 7: LE - solo - toxicidade animal

Rota 8: LE - solo - toxicidade para plantas

Rota 9: LE - solo - toxicidade para biota do solo

Rota 10: LE - solo - biota do solo - toxicidade para o predador da biota do solo

Rota 11: LE - solo - poeira no ar - humanos

Rota 12: LE - solo - água superficial - água contaminada - toxidez em peixes - humanos

Rota 13: LE - solo - ar - humanos

Rota 14: LE - solo - água subterrânea - humanos

B - Aplicação superficial no solo

Rota 13: LE - solo - ar - humanos

Rota 14: LE - solo - ar - água subterrânea - humanos

C - Incineração

Rota 13: LE - particulados da incineração - ar - humanos

O detalhamento desta medida foi disponibilizada pela USEPA aos consultores, técnicos e ao público, em geral, para conhecimento e questionamentos, utilizando meio eletrônico (disquetes) (USEPA, 1993).

Para cada rota podem ser utilizados vários cenários de exposição, dependendo de tempo, consumo de material contaminado (por crianças ou animais, consumo humano de partes dos vegetais ou animais), tempo de

inalação de particulados ou gases (no caso de incineração), consumo de água contaminada do lençol freático ou superficial, etc.

Para cada componente tóxico devem ser estabelecidas as frações que passam para o componente seguinte, até atingir o alvo final (humanos, animais ou biota), em quantidades prejudiciais à saúde (câncer, lesões em órgãos, etc), utilizando-se dados da área médica (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Houve, portanto, a necessidade de disponibilizar uma grande quantidade de dados de pesquisa nesta área, além de recursos computacionais, e promover o intercâmbio entre pesquisadores de muitas áreas (Page, 1987).

Para contaminantes minerais (metais pesados) foi adotado o nível de risco de 1×10^{-6} , que significa um caso de câncer em um milhão, sobre a linha base da população. No caso da ocorrência de mais de um contaminante, foi adotado o nível de risco de 1×10^{-4} (um caso de câncer em cada 10.000) (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Na oportunidade (em 1993), foram propostos valores numéricos para a concentração máxima dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Mo, Ni, Se e Zn no lodo a ser descartado no solo e as quantidades máximas cumulativas que poderiam ser aplicadas com segurança, num período de 20 anos. As quantidades aplicadas anualmente seriam então a vigésima parte desse total (por várias aplicações - de duas a 12) (USEPA, 1993).

Tanto nas legislações americana (USEPA, 1993; e-CFR, 2016) como na europeia (CEC, 1986) atuais não há especificação de quantidade máxima de Cr a ser aplicado por lodo de esgoto no solo (Tabela 2.2), tendo em vista que geralmente é encontrado somente Cr na forma trivalente nesse material, não ocorrendo a forma hexavalente (tóxica). O mesmo ocorre com a aplicação no solo de resíduos de curtume que utilizam o curtimento das peles ao Cr (Canali et al., 1997).

Não há evidências claras que o Cr seja um nutriente essencial para as plantas, diferentemente do que ocorre em mamíferos e no homem (Mertz, 1969). O Cr é um micronutriente essencial no metabolismo de compostos energéticos como glicose e lipídios. É parte do fator de tolerância à glicose

(GTF) e afeta enzimas que regulam a síntese do colesterol e as frações da relação entre LHD e HDL (*low and high density lipoproteins*, respectivamente).

Raramente, é observada deficiência de Cr em humanos, mas teores baixos podem ocorrer, provocando aumento nos níveis de colesterol, altos níveis de açúcar no sangue, disfunção das coronárias e outras anomalias (Kabata - Pendias e Mukherjee, 2007).

O Cr na forma hexavalente, entretanto, pode ser nocivo à saúde, por exposição via oral, pela pele ou por inalação (ATSDR, 2012), sendo carcinogênico. A exposição por inalação não deve ser maior que $10\text{-}50\ \mu\text{g m}^{-3}$. Ácido ascórbico (vitamina C) e glutathiona podem reduzir o Cr(VI) a Cr(III), diminuindo o risco de efeitos tóxicos.

Nas plantas, o Cr é encontrado na forma trivalente, muito pouco translocado para a parte aérea, formando complexos muito pouco solúveis, como os compostos de carbono da matéria orgânica do solo. O mesmo ocorre com as raízes. Quadro (2008), em experimento com adição de $65\ \text{t ha}^{-1}$ de lodo de ETE de curtume (contendo $844\ \text{kg ha}^{-1}$ de Cr), em solo da Unidade de Mapeamento São Jerônimo, fracionadas em três aplicações (1996, 1999 e 2006), determinou teores de Cr de $0,63\ \text{mg kg}^{-1}$ na raiz (sem a pele - descascada um milímetro) da cenoura e $1,5\ \text{mg kg}^{-1}$ na pele. Conforme a ATSDR (2012), o limite para a ingestão de Cr é de $3\ \mu\text{g dia}^{-1}\ \text{kg}^{-1}$ de peso da pessoa. Pode-se calcular que, para atingir este limite alimentando-se com as cenouras colhidas por Quadro (2008) uma pessoa com 75 kg de peso deveria ingerir $1\ \text{kg dia}^{-1}$ de cenouras.

Para lodos de fossas sépticas são utilizados os mesmos critérios, sendo proibida a descarga de qualquer tipo de dejetos no mar ou em águas interiores pelo “*Ocean Dumping Ban Act*” de 1988 (U.S., 1988). Navios e barcos menores devem ter, portanto, o respectivo tratamento químico de resíduos, a ser entregues em instalações adequadas nos portos de escala.

A incineração de lodos de ETEs é também bastante utilizada, mas com rigoroso controle de contaminantes (As, Cd, Cr(VI), Ni e hidrocarbonetos totais) (e-CFR, 2016). Como a incineração é um processo oxidativo, pelo menos parte do Cr (III) presente nos resíduos pode ser oxidado a Cr (VI), liberado na atmosfera por particulados, à semelhança de outros componentes (minerais ou orgânicos) do material sendo incinerado (U.S., 2002a).

Para o cálculo da capacidade de ETEs é utilizado o valor médio de geração de esgoto doméstico entre 1.136 e 1.514 L dia⁻¹ para uma família de quatro pessoas. Este material é constituído principalmente por resíduos de vasos sanitários, das pias (com triturador de sobras de alimentos), detergentes, produtos de limpeza, inseticidas, óleos e graxas (USEPA, 1993).

As principais formas de descarte dos lodos são: aterro sanitário coaplicado com outros resíduos; aplicação em área agrícola com distribuição sobre o solo ou com incorporação; incineração, dentre outras (USEPA, 1992).

A aplicação no solo (por injeção ou aração) é uma prática bastante aceita, pois agrega material orgânico que complexa metais, sendo de maior importância em solos arenosos (e-CFR, 2016). Além disso, o lodo agrega também nutrientes de plantas, principalmente N, P, Ca e Mg.

A legislação americana prevê que, após o período de aplicação de lodo no solo por 20 anos, a área poderia continuar sendo utilizada para agricultura, pastagem ou reflorestamento. O monitoramento das áreas é, em geral, feito anualmente, sendo o local cadastrado junto aos órgãos competentes.

Com base no estudo dos resultados de 419 amostras do levantamento nacional da composição de lodos de esgoto (*National Sewage Sludge Survey* - NSSS), a USEPA concluiu que não há necessidade de controlar um poluente, caso (USEPA, 1993; e-CFR, 2016):

- 1) o poluente seja proibido, de utilização restrita ou não mais fabricado; ou,
- 2) o poluente não esteja presente no lodo com frequência significativa de detecção analítica.

O estabelecimento de limites para Mo e As foram então suprimidos da norma final de uso e disposição de lodos de esgoto (USEPA, 1993; e-CFR, 2016).

O controle da presença de agentes patogênicos no lodo (vírus entéricos, *Salmonella*, ovos viáveis de helmintos e outros) indica a classe de lodo de esgoto gerado nas ETEs. O lodo classe B (lodo submetido a processos de redução significativa de patógenos, conforme a Resolução CONAMA nº 375/2006 (CONAMA, 2006a)) apresenta maior risco para humanos que o lodo classe A (lodo submetido a processos de redução adicional de patógenos,

conforme a Resolução CONAMA nº 375/2006 (CONAMA, 2006a)). Esta classificação é feita em testes de laboratório (unidades formadoras de placas, colônias e ovos viáveis de helmintos) (Soccol et al., 2010).

A redução de agentes patogênicos no lodo inicia na ETE, sendo mais eficiente o tratamento aeróbico (mais oneroso). Alternativamente, pode ser utilizado o método de estabilização térmica, por aquecimento a temperatura e tempo adequados (e-CFR, 2016). A pasteurização (70°C por 30 minutos) também pode ser utilizada. A incineração, bastante utilizada nos Estados Unidos (16%), elimina totalmente os organismos patogênicos, gerando cinzas (contendo nutrientes de plantas e metais pesados), que podem ser descartadas em aterros (co-disposição) ou aplicadas no solo (e-CFR, 2016), observando-se entretanto os limites estabelecidos na Tabela 2.2.

A possibilidade de contaminação de águas subterrâneas pode ser calculada por uma equação para determinar o fator de diluição/atenuação (DAF - *dilution/attenuation factor*) com os vários componentes (condutividade hidráulica do aquífero, taxa de infiltração, extensão da fonte de contaminação, gradiente hidráulico e profundidade da zona de mistura), em geral, de difícil determinação. A USEPA determinou, como média de 300 locais nos Estados Unidos, o valor de 10 para o DAF em áreas de aproximadamente 12 ha (USEPA, 1994). Para áreas menores, o DAF é maior.

Alternativamente, um valor aproximado pode ser obtido determinando-se o teor dos contaminantes na solução do solo, em capacidade de campo. Esta determinação pode ser feita facilmente em laboratório utilizando-se diferentes métodos (embora nem sempre concordantes). A metodologia proposta por Elkhatib et al. (1987) é bastante utilizada. Os valores dos contaminantes determinados na solução do solo divididos por dez seriam um indicador da concentração dos mesmos na água do lençol freático.

Considerando que, há décadas, já são disponíveis levantamentos detalhados de solos com potencial de uso agrícola nos Estados Unidos, a USEPA não adotou a exigência de VRQs, utilizando os valores da análise de cada solo como "*background*" (solo não contaminado), além de considerar os valores limites permitidos pela legislação (USEPA, 1993; e-CFR, 2016) para o caso de descarte de resíduos nos solos. O sistema de Classificação de Solos

dos Estados Unidos foi conduzido durante as décadas de 1940/50 pelo USDA (USDA, 1951, 1993), que disponibilizou os dados para a USEPA.

2.6.3 A legislação brasileira

O decreto “*Clean Water Act*” dos Estados Unidos (em 1972) motivou a pesquisa em descarte de lodo em vários países como Reino Unido, Comunidade Econômica Europeia, países nórdicos, Austrália, Nova Zelândia, Canadá, etc., começando o assunto a ser muito discutido em congressos, reuniões técnicas e na literatura, até a USEPA já ter um documento inicial em 1993 (USEPA, 1993).

Vários países já apresentaram suas propostas de legislação a partir da década de 1980 (Tabela 2.2).

As primeiras diretrizes brasileiras foram propostas por Rodrigues et al. (1993), já apresentadas no item 2.6.1.2 deste capítulo.

Serão discutidas a seguir as diretrizes apresentadas pelos estudos dos Estados de São Paulo e do Paraná.

2.6.3.1 Tratamento e utilização de lodo de esgoto no Estado de São Paulo

Em 1999, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou a Norma CETESB P4.230 com critérios e procedimentos referentes a aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas (CETESB, 1999). Esta norma, inclusive com relação às quantidades máximas de metais que poderiam ser aplicados no solo, baseou-se na legislação americana (USEPA, 1993).

Após, em 2001, a CETESB, com base na legislação holandesa, publicou os valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o Estado de São Paulo (CETESB, 2001), com suas atualizações em 2005 (CETESB, 2005) e 2014 (CETESB, 2014). Estes valores, conforme consta nestas publicações, devem ser adotados, no que couber, em todas as regras e normas da CETESB já editadas ou a ser publicadas, tal como a Norma CETESB P4.230. Portanto, as quantidades máximas de metais a ser aplicados por lodo de esgoto no solo devem seguir os valores orientadores do Estado de São Paulo conforme CETESB (2014), mais especificamente os valores de

investigação (VI) agrícola (Tabela 2.2). Em CETESB (2014) constam também valores orientadores para Cr(VI).

Os valores orientadores do Estado de São Paulo também foram usados pelo CONAMA na definição dos valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas (Tabela 2.2), conforme constam na Resolução CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009).

No Estado de São Paulo, há algumas ETEs com reciclagem de lodo na agricultura, sendo a primeira iniciada em 1998 e muitas delas operadas pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) (Oliveira et al., 2010). Inicialmente as ETEs, em geral, destinavam o lodo em área adjacente ou em aterro sanitário. Após, adotaram tratamento conforme a legislação vigente (Norma CETESB P4.230 (CETESB, 1999) e Resolução CONAMA nº 375/2006 (CONAMA, 2006a)). Muitas ETEs também adequaram-se às exigências do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e obtiveram o registro de condicionador de solos ou fertilizante orgânico composto, sendo estes, geralmente, aplicados em cultivos não destinados a alimentação direta, tais como eucalipto para madeira e celulose, citros, café, cana-de-açúcar, pinhão manso para fabricação de biodiesel e rosas de corte (Oliveira et al., 2010).

A observação geral dos casos de uso agrícola de lodo de esgoto no Estado de São Paulo aponta para o fato de que, após sua publicação, existe a necessidade de ajustes na Resolução CONAMA nº 375/2006, no que se refere aos critérios e procedimentos atualmente propostos, para que haja aplicabilidade da mesma e possibilite o uso do lodo de esgoto, em áreas agrícolas, não havendo a necessidade de disposição do lodo em aterros sanitários. Tais ajustes são referentes, principalmente, com relação as seguintes situações: a proibição do uso do lodo classe B em cana-de-açúcar, principal cultivo apto à reciclagem do lodo no Estado de São Paulo; a obrigatoriedade da análise de vírus entéricos, diante da dificuldade em haver no Brasil laboratórios acreditados para realizar tal determinação; a indefinição nos procedimentos para licenciamento da Unidade de Gerenciamento de Lodo (UGL); e, a necessidade de pré-aprovação de projetos agrônômicos na CETESB (Oliveira et al., 2010).

2.6.3.2 Tratamento e utilização do lodo de esgoto no Estado do Paraná

O uso agrícola de lodo de esgoto no Estado do Paraná vem sendo estudado e avaliado desde 1988, com a participação de pesquisadores locais e também de outros estados e países, como EUA e CEE, coordenados pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), principal responsável pela coleta e tratamento de esgoto e de lodo de esgoto no Estado (Bittencourt et al., 2010).

Estes estudos contribuíram para a elaboração, pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), da Instrução Técnica CEP/DTA nº 001/2002 (IAP, 2002) (e da norma IAP em 2003 (IAP, 2003)) para a utilização agrícola do lodo de esgoto, sendo esta mais restritiva em termos de quantidades máximas de metais a ser aplicados no solo com relação às publicações posteriores. Esta instrução serviu como base para os debates na elaboração da Resolução CONAMA nº 375/2006 (CONAMA, 2006a), bem como para a elaboração, pela Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA), da Resolução SEMA nº 001/07 (SEMA, 2007) e de sua atualização (sem haver alteração nos valores de metais), a Resolução SEMA nº 021/09 (SEMA, 2009) (Tabela 2.2). Dessa maneira, o Estado do Paraná, por meio da SEMA, foi o primeiro estado a se adaptar à Resolução CONAMA nº 375/2006.

Portanto, atualmente, o uso agrícola de lodo de esgoto no Estado do Paraná é normatizado, em nível federal, pela Resolução CONAMA nº 375/2006 e, em nível estadual, pela Resolução SEMA nº 021/09. Os limites estabelecidos para metais pesados em lodo de esgoto para uso na agricultura no Estado do Paraná são os mesmos estabelecidos pelo CONAMA. Porém, destaca-se que a normatização estadual é complementar e em alguns aspectos é mais restritiva que a resolução federal, como pela exigência imediata de utilização de lodo classe A, em detrimento da utilização do lodo classe B (Bittencourt et al., 2010).

A aplicação de algumas determinações da Resolução CONAMA nº 375/2006 e da Resolução SEMA nº 021/09 resultaram em processos operacionais mais complexos e onerosos, alguns dos quais comprometem a viabilidade do uso agrícola de lodo de esgoto (Bittencourt et al., 2010). Portanto, assim como também são observadas dificuldades no Estado de São

Paulo, faz-se necessária uma revisão e adequação das normatizações no Estado do Paraná referente ao uso agrícola de lodo de esgoto.

Entre as dificuldades encontradas no Estado do Paraná referentes ao uso agrícola de lodo de esgoto destacam-se: o nível de detalhamento de informações exigido no projeto agrônomo para a aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas; a exigência de monitoramento da fertilidade e de substâncias inorgânicas no solo, a qual é maior que a periodicidade de reaplicação de lodo em uma mesma área agrícola; a obrigatoriedade da análise de vírus entéricos, diante da dificuldade em haver no Brasil laboratórios acreditados para realizar tal determinação, e a frequência estabelecida pela legislação, uma vez que o processo de higienização por estabilização alcalina prolongada, homologado pela Resolução SEMA nº 021/09, é eficiente na inativação de vírus entéricos; os ensaios de elevação de pH, provocada pelo lodo de esgoto no solo, que são de execução demorada (60 dias, conforme Serrat et al. (2009)) e que são exigidos para todas áreas de aplicação e todos os lodos de esgoto e não somente para lodos higienizados por processos alcalinos; o cálculo da taxa de aplicação máxima anual, o qual considera que o pH final da mistura solo-lodo de esgoto não ultrapasse o limite de 7,0, uma vez que o valor de pH em água adequado para a maioria das plantas cultivadas é 6,0, sendo que alguns cultivos (milho, trigo e soja) podem apresentar efeito depressivo da produtividade em valores maiores que 7,0, e que, uma vez atingido o pH 7,0 ou maior, é necessário muito tempo para que o valor do pH volte a 6,0 (podendo chegar a aproximadamente 10 anos), o que demandará novas áreas agrícolas, aumentando a distância das ETEs e o custo do transporte.

Em estudo referente à obtenção e análise de curvas de elevação de pH de três solos (CHd1 - Cambissolo Húmico Distrófico típico; CHd2 - Cambissolo Húmico Distrófico típico (argissólico); Lbd - Latossolo Bruno Distrófico típico) da região de Curitiba, por meio de ensaios de incubação, para a determinação das taxas de aplicação máxima anual de lodo de esgoto higienizado pelo processo de estabilização alcalina prolongada (lodo EAP) e para a comparação com o método de saturação por bases (V%), conforme descrito por Andreoli et al. (2001), Serrat et al. (2009) concluíram que os três solos apresentaram elevação do pH com o aumento das doses do lodo EAP

aplicadas. Pelo método de incubação, para atingir pH em CaCl_2 de 6,5 (que corresponde, aproximadamente, ao pH em água de 7,0, exigido pela Resolução CONAMA nº 375/2006), o solo CHd1 determinou o valor limite da taxa de aplicação máxima de lodo EAP em 21 t ha^{-1} de sólidos totais (ST), o LBd em 27 t ha^{-1} ST e o solo CHd2 (com CTC e teor carbono mais altos) em 35 t ha^{-1} de ST. O método de saturação por bases (V%), adotando o PRNT = 120% e o V% = 70, indicou quantidades inferiores de lodo EAP com relação ao método de incubação, sendo de 12, 20 e 26 t ha^{-1} ST, respectivamente. Os resultados indicam a importância da continuidade dos estudos de incubação com lodo EAP para diferentes solos, pois o método permite o monitoramento dos solos, porém é de execução demorada. Assim um trabalho comparativo com o método V% poderia aproximar a recomendação do lodo EAP aos valores obtidos pelo método de incubação.

Neste contexto, vem sendo desenvolvido também um estudo sobre o poder corretivo, tanto da cal adicionada quanto da mistura final, visando aproximar a recomendação do lodo EAP aos valores obtidos pelo método de incubação. Isto permitirá agilizar o processo de recomendação do lodo EAP para diversos solos, com maior segurança na determinação da taxa de aplicação máxima anual (Bittencourt et al., 2010).

O lodo de esgoto para uso agrícola no Estado do Paraná, em geral, é gerado em sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto. O tratamento inicia pelo desaguamento, feito por meio de prensas, centrífugas ou leitos de secagem. A higienização do lodo é feita pelo processo de estabilização alcalina prolongada, com adição de cal virgem ou hidratada, havendo aumento da alcalinidade até atingir o pH 12. Este processo de higienização permite que o lodo tenha excelente qualidade e apresente baixo risco ambiental, pois os níveis de indicadores bacteriológicos e de agentes patogênicos são inferiores aos limites exigidos pela normatização vigente, sendo homologado como processo de redução adicional de patógenos pela Resolução SEMA nº 021/09, e enquadrando-se como lodo classe A. Além disso, o lodo de esgoto tratado não apresenta substâncias orgânicas listadas na legislação e apresenta níveis de metais inferiores aos limites mais restritivos das legislações (Bittencourt et al., 2010).

O processo de higienização, além de garantir a qualidade exigida pela normatização vigente, torna o lodo um corretivo de acidez do solo, trazendo vantagens agronômicas e econômicas aos agricultores que o utilizam em substituição ao calcário. Além disso, o lodo é fonte de matéria orgânica e de nutrientes, principalmente N e P (Andreoli et al., 2001). Agricultores, em sua maioria de agricultura familiar, têm recebido da SANEPAR lodo de esgoto higienizado e aplicado o mesmo em áreas com cultivos como feijão, milho, soja, trigo, aveia, adubos verdes, cobertura de inverno, grameiras, fruteiras de caroço (pós-colheita e implantação) (Bittencourt et al., 2010).

Para a reciclagem de lodos de esgoto, a SANEPAR também utiliza o processo N-Viro, tecnologia proposta em 1993, in Toledo, Ohio, EUA, e patenteada mundialmente, que transforma os lodos desaguados em produto N-Viro Soil (N-Viro, 2016). Tal processo consiste na estabilização alcalina avançada com subsequente secagem acelerada de lodos, promovendo a pasteurização, secagem, diluição e imobilização de metais pesados e outros contaminantes.

O processo N-Viro é classificado pela legislação americana (USEPA, 1993; e-CFR, 2016) como um processo para adicional redução de patógenos, obtendo-se um lodo de esgoto classe A, e quanto à presença de metais pesados como lodos de esgoto com excepcional qualidade (N-Viro, 2016).

O processo N-Viro permite a estabilização de lodos de esgoto digeridos aeróbia ou anaerobiamente ou crus. Para tanto necessita-se que o teor de sólidos dos lodos antes do tratamento encontrem-se acima de 12%. Para o tratamento mistura-se a torta a reagentes, devendo a temperatura da mistura ser mantida entre 52 - 62 °C e o pH acima de 12. Após a massa novamente alcançar a temperatura ambiente, esta necessita ser mantida sob condições controladas por pelo menos mais 7 dias (Lucchesi et al., 2004).

Apesar da combinação de estresses sofridos pelo lodo (alcalinização da mistura, aumento da temperatura, liberação de amônia (perda de NH_4^+ por NH_3) e secagem acelerada da massa) o processo N-Viro não promove sua esterilização mas sim a sua pasteurização, o que permite a sobrevivência de microorganismos benéficos, que tamponam o produto contra sua re-inoculação por bactérias ou por outros organismos patogênicos. Devido a isso e à rapidez

com que o processo é conduzido, toda a operação permanece livre de odores indesejáveis (Lucchesi et al., 2004).

Características químicas e físicas atestam a possibilidade do produto N-Viro Soil ser utilizado como corretivo da acidez do solo, fertilizante de baixa concentração em N, P e K e condicionador do solo, além da possibilidade de transporte e aplicação em áreas agrícolas com equipamentos convencionais (Logan e Harrison, 1995).

Em estudo sobre a reciclagem agrícola de lodos de esgoto tratados pelo processo N-viro em Curitiba, aplicou-se superficialmente ao solo, em sistema plantio direto, de 2 a 6 t ha⁻¹ de produto N-Viro Soil para áreas cultivadas com espécies graníferas (soja, milho, trigo ou aveia). As doses foram calculadas a partir do fator mais limitante, no caso o poder de neutralização (Lucchesi et al., 2004). As quantidades máximas de metais que podem ser aplicados no solo não foram excedidas com estas doses.

2.6.4 Legislação CONAMA

2.6.4.1 Resoluções CONAMA

A produção de lodos de esgoto de ETEs tende a um crescimento no mínimo proporcional ao crescimento da população humana, sendo o lodo de esgoto uma fonte potencial de riscos à saúde pública e ao ambiente por poder conter elementos químicos e patógenos; porém, o lodo pode ser uma fonte de matéria orgânica e de nutrientes para as plantas. Em 29 de agosto de 2006, o CONAMA publicou a Resolução CONAMA nº 375/2006, a qual, em nível federal, define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências (CONAMA, 2006a), visando benefícios à agricultura e evitando riscos à saúde pública e ao ambiente.

Os lodos de esgoto, para terem aplicação agrícola, deverão ser submetidos a processos de redução significativa de patógenos (necessários para a obtenção de lodos de esgoto ou produto derivado classe B), redução adicional de patógenos (necessários para a obtenção de lodos de esgoto ou produto derivado classe A) e redução da atratividade de vetores, de acordo com o Anexo I da Resolução CONAMA nº 375/2006, alterada pela Resolução CONAMA 380/2006 (CONAMA, 2006b). A descrição destes processos foi

baseada na legislação americana (USEPA), conforme Code of Federal Regulations, 40, Part 503 (USEPA, 1993; e-CFR, 2016).

A Resolução CONAMA nº 375/2006 não se aplica a lodo de estação de tratamento de efluentes de processos industriais e veta a utilização agrícola nas seguintes situações: lodo de ETE de instalações hospitalares e de portos e aeroportos; resíduos de gradeamento e de desarenador; material lipídico sobrenadante de decantadores primários, das caixas de gordura e dos reatores anaeróbicos; lodos provenientes de sistema de tratamento individual, coletados por veículos, antes de seu tratamento por uma ETE; lodo de esgoto não estabilizado; e, lodos classificados como perigosos de acordo com as normas brasileiras vigentes.

Conforme a Resolução CONAMA nº 375/2006, a caracterização do lodo de esgoto ou produto derivado a ser aplicado deve incluir os seguintes aspectos: (1) potencial de utilização agrônômica (C orgânico, P total, N total (Kjeldahl), amônio e nitrato/nitrito, pH em água, K total; Na total; S total, Ca total, Mg total, entre outros); (2) substâncias inorgânicas (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) e orgânicas (benzenos clorados, ésteres de ftalatos, fenóis não clorados, fenóis clorados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) potencialmente tóxicas; (3) indicadores bacteriológicos e agentes patogênicos (coliformes termotolerantes, ovos viáveis de helmintos, *Salmonella*, vírus entéricos); e, (4) estabilidade (a relação entre sólidos voláteis e sólidos totais deve ser inferior a 0,70). O lodo de esgoto, para o uso agrícola, deve respeitar os limites máximos de concentração de substâncias inorgânicas e de agentes patogênicos, conforme estabelecidos nesta Resolução.

Com relação aos cultivos aptos a receberem lodo de esgoto ou produto derivado: (1) é proibida a utilização de qualquer classe de lodo de esgoto em pastagens e cultivo de olerícolas, tubérculos e raízes, e cultivos inundados, bem como os demais cultivos cuja parte comestível entre em contato com o solo. Em solos onde for aplicado lodo de esgoto, as pastagens poderão ser implantadas após um período mínimo de 24 meses da última aplicação e as olerícolas, tubérculos, raízes e demais cultivos cuja parte comestível entre em contato com o solo, bem como cultivos inundáveis, após um período mínimo de 48 meses da última aplicação; (2) lodos de esgoto enquadrados como classe A poderão ser utilizados para quaisquer cultivos,

respeitadas as restrições previstas nesta Resolução; (3) a utilização de lodo de esgoto enquadrado como classe B é restrita ao cultivo de café, silvicultura, cultivos para produção de fibras e óleos, com a aplicação mecanizada, em sulcos ou covas, seguida de incorporação, respeitadas as restrições previstas nesta Resolução.

Com relação às restrições locacionais e de aptidão do solo das áreas de aplicação não é permitida a aplicação de lodo de esgoto, por exemplo, em unidades de conservação, em área de preservação permanente (APP), entre outras áreas, conforme a Resolução CONAMA nº 375/2006.

Toda aplicação de lodo de esgoto e produtos derivados em solos agrícolas deve ser obrigatoriamente condicionada à elaboração de um projeto agrônomo para as áreas de aplicação, conforme roteiro apresentado no Anexo VIII desta Resolução, firmado por profissional devidamente habilitado, que atenda aos critérios e procedimentos ora estabelecidos.

Para o cálculo da taxa de aplicação máxima, em base seca, deve ser adotado o menor valor calculado de acordo com os seguintes critérios: (1) a aplicação máxima anual de lodo de esgoto (t/ha) não deve exceder o quociente entre a quantidade de N recomendada para o cultivo (em kg/ha), segundo a recomendação agrônômica oficial do Estado, e o teor de N disponível no lodo de esgoto (em kg/t), calculado de acordo com o Anexo III desta Resolução; (2) o cálculo da taxa de aplicação máxima anual deve considerar os resultados dos ensaios de elevação de pH, apresentados no Anexo II desta Resolução, provocado pelo lodo de esgoto no solo predominante na região de modo a garantir que o pH final da mistura solo-lodo de esgoto ou produto derivado (determinado em água) não ultrapasse o limite de 7,0; e, (3) observância dos limites de carga total acumulada teórica no solo quanto à aplicação de substâncias inorgânicas (Tabela 2.2).

O recebimento, processamento, caracterização, carregamento, transporte, estocagem, aplicação, gerenciamento e monitoramento de lodo de esgoto no solo agrícola somente pode ocorrer mediante a existência de uma UGL e esta deve estar devidamente licenciada pelo órgão ambiental competente.

O solo agrícola também deve ser caracterizado pela UGL, antes da primeira aplicação de lodo de esgoto ou produto derivado, quanto: (1) aos

parâmetros de fertilidade (pH, matéria orgânica, P, Ca, K, Mg, Na, H+Al, S, CTC e V%); (2) Na trocável; (3) condutividade elétrica; e, (4) substâncias inorgânicas.

A utilização da área proposta para aplicação de lodo de esgoto depende da avaliação da qualidade do solo, realizada mediante a comparação dos resultados analíticos com valores orientadores de qualidade de solo, a critério do órgão ambiental competente.

2.6.5 Considerações finais sobre o descarte de resíduos no solo

O uso agrícola de resíduos no solo, após seu devido tratamento, pode ser uma alternativa viável de disposição final dos mesmos, sem ter que dispô-los em aterros sanitários. Aspectos como custos de implantação e operação de um sistema de tratamento, equipamentos e equipe treinada, transporte e disposição final devem, entretanto, ser considerados.

O uso de resíduos em solos agrícolas pode proporcionar benefícios agrônômico, econômico, social e ambiental pela disposição final com menor impacto negativo. Entretanto, há riscos de contaminação ambiental, pois pode existir nos resíduos contaminantes que podem inviabilizar o seu uso agrícola e afetar os sistemas naturais, como organismos patogênicos e metais pesados.

Considerando estes aspectos, são estabelecidas regulamentações federal e estaduais para o uso agrícola de resíduos, tais como para o lodo de esgoto (aplicáveis a outros resíduos), com critérios e procedimentos técnicos, inclusive com o estabelecimento de valores orientadores para quantidades máximas de metais a ser aplicados no solo.

As normas mais restritivas consideram a maior prevenção para possíveis riscos futuros de degradação ambiental. O aspecto restritivo a esse procedimento, entretanto, é o maior custo para a operacionalização do descarte no solo, especialmente em áreas de grande densidade populacional, pela demanda de extensas áreas de terras agricultáveis. Como a geração de resíduos contendo metais é contínua, algumas legislações adotam maior grau de risco, com o estabelecimento de maiores quantidades cumulativas de metais (Giasson e Tedesco, 2010). A adoção de maior grau de risco implica em aumento da conscientização ambiental da população, acompanhada de rigorosa fiscalização e punição de eventuais infratores.

Recomenda-se, portanto, para cada projeto de disposição de resíduo no solo, a seleção de uma área de referência (área em branco), com o mesmo tipo de solo e situação na paisagem da que será aplicado o resíduo, para a determinação de valores iniciais (VRQs) da análise completa do solo que, somando-se aos permitidos pela legislação (valores de prevenção ou investigação - VP ou VI, respectivamente), conforme propõe-se neste estudo (Capítulo III), serão adotados no monitoramento de cada local de descarte e no acompanhamento de possíveis alterações nos teores de metais no solo. Por exemplo: caso o solo apresente um teor de Zn de 87 mg kg^{-1} antes do início do descarte do resíduo, e considerando que o valor estabelecido pela legislação para Zn é de 1.400 mg kg^{-1} (Tabela 2.2), considerando a legislação americana (USEPA, 1993; e-CFR, 2016), este poderá ser descartado no local até atingir o valor de 1.487 mg kg^{-1} .

Recomenda-se também a seleção do método analítico adequado, como o método USEPA 3050B (para metais), de fácil operação e com extratores mais brandos para o diagnóstico de possível contaminação do solo por metais (Giasson e Tedesco, 2010). Assunto relacionado aos teores naturais de metais pesados em solos será abordado no Capítulo II.

Por outro lado, quando a contaminação do resíduo é muito alta, ou quando há escassez de áreas disponíveis para a disposição ou há grande distância entre as cidades e as áreas rurais, outra possibilidade poderia ser a incineração dos resíduos.

A incineração de resíduos, como o lodo de esgoto, é uma prática comum em áreas densamente povoadas de alguns países, como EUA, Canadá, Japão, Países Baixos e Alemanha.

A incineração, embora apresente alto custo e possa provocar a liberação de gases tóxicos, promove uma grande redução de volume do resíduo, gerando cinzas somente (aproximadamente 10% do peso seco do resíduo). Estas cinzas são inertes em organismos patogênicos e apresentam em sua composição nutrientes de plantas, mas também metais pesados, necessitando, portanto, assim como outros resíduos, de uma disposição final adequada, podendo ser descartadas em aterros sanitários ou aplicadas ao solo. Grande parte dos metais presentes nas cinzas estão na forma de sais,

podendo parte ser solúvel em água. Assunto relacionado à adição no solo de metais pesados, na forma de sais inorgânicos, será abordado no Capítulo III.

3. CHAPTER II - NATURAL FERTILITY AND METALS CONTENTS IN SOILS OF THE RIO GRANDE DO SUL STATE (BRAZIL)

*Fertilidade natural e teores de metais em solos do Estado do Rio Grande do
Sul (Brasil)*

3.1 Abstract

The parent geologic materials and the formation factors influence the chemical, physical and mineralogical soil characteristics and composition. Therefore, the aims of this study were to determine the chemical parameters, and some physical and mineralogical soils attributes useful for agricultural practice, and to determine the natural concentrations of the semitotal metals Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn in soils of the Rio Grande do Sul State (Brazil), and to present, as a suggestion, the quality reference values (QRVs), as suggested by 420/2009 CONAMA Resolution of the National Commission for the Environment (CONAMA). In order to determine the soils attributes useful for agricultural and human utilization, 254 surface soil samples taken in areas without known previous antropic influence (native grasslands or forests) were analyzed, according to the methodology used by the soil testing laboratories of the Rio Grande do Sul State. Soils semitotal heavy metals contents (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn) were also determined, by the USEPA 3050B method; the Hg was determined by an adaptation of the USEPA 7471 method. The results were studied in five soils groups, of the Rio Grande do Sul State according to their parent geological material: (1) Basalt (volcanic rocks of the Plateau region); (2) Crystalline rocks (granite, schists, etc.) in the Southern Shield; (3) Pelitic rocks (siltstones, mudstones, etc.) of the Peripheral Depression; (4) Sandstones (sedimentary) of the Central Plains; and, (5) Sediments (unconsolidated) in the Coastal Plains. The soils agricultural use parameters were compared using the criteria adopted by the current fertilizers recommendations for the State. The metals contents were studied by multivariate analysis. Average values of available P contents were medium in most soils, being however high to very high for available K. Averages of total acidity and cation exchange capacity were higher on soils group 1. The average values of extractable Zn, Cu and S were high in all soils. Averages of the Fe oxides were higher on the soils formed over basalt than on the other soils.

Average metals contents (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn) were higher on soils group 1 than on the other soils groups (2 to 5). For Hg, however, average values were similar for all soils groups. The Spearman correlation coefficients were highest and positive between the metals (except for Cd and Hg) and the soils attributes clay, Fe_d and extractable Cu. Another high positive correlation coefficient was also determined between semitotal Cu and Zn contents with organic carbon. The QRVs for Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn, determined according to the 420/2009 CONAMA Resolution, followed the same trend as the average metals contents.

Keywords: native soils, chemical parameters, heavy metals, quality reference values.

3.2 Resumo

Os materiais geológicos de origem e seus fatores de formação influenciam a composição e as características químicas, físicas e mineralógicas dos solos. Assim, os objetivos deste trabalho foram determinar os atributos químicos e alguns físicos e mineralógicos utilizados na prática agrícola, e determinar as concentrações naturais de teores semitotais de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn nos solos do Estado do Rio Grande do Sul (Brasil), e apresentar, como sugestão, os valores de referência de qualidade (VRQs) para estes elementos, conforme sugerido pela Resolução CONAMA n° 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Para determinar os atributos dos solos úteis para sua utilização agrícola e humana, 254 amostras de solo de áreas sem prévia atividade antrópica aparente (pastagens nativas ou florestas) foram analisadas, de acordo com a metodologia utilizada pelos laboratórios de análise de solo do Estado do Rio Grande do Sul. Teores semitotais de metais pesados do solo (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) também foram determinados pelo método USEPA 3050B; o Hg foi determinado por uma adaptação do método USEPA 7471. Os resultados foram estudados em cinco grupos de solos, do Estado do Rio Grande do Sul, de acordo com seus materiais de origem: (1) Basalto (rochas vulcânicas da região do Planalto); (2) Rochas cristalinas (granito, xistos, etc.) no Escudo Sulriograndense; (3) Rochas pelíticas (siltitos, argilitos, etc.) da Depressão Periférica; (4) Arenitos (sedimentares) das Planícies Centrais; e (5) Sedimentos (não consolidados) na Planície Costeira. Os parâmetros de uso agrícola do solo foram comparados usando os critérios adotados pelas atuais recomendações de fertilizantes para o Estado. Os teores de metais foram estudados por análise multivariada. Os valores médios dos teores de P disponível foram médios na maioria dos solos, sendo, no entanto, de altos a muito altos em K disponível. As médias da acidez total e da capacidade de troca de cátions foram mais altas nos solos do grupo 1. Os teores médios de Zn, Cu e S extraíveis foram altos em todos os solos. As médias dos óxidos de Fe foram mais altas nos solos formados sobre basalto do que nos outros solos. Os teores médios de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) foram mais altos nos solos do grupo 1 do que nos outros grupos de solos (2 a 5). Os teores médios de Hg, no entanto, foram semelhantes em todos os grupos de solos. Os coeficientes de correlação de Spearman foram mais altos e positivos entre os metais (à exceção de Cd e Hg) e os atributos do solo argila, Fe_d e Cu extraível. Alta correlação positiva foi também determinada entre Cu e Zn com carbono orgânico. Os VRQs para Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn, determinados de acordo com a Resolução CONAMA n° 420/2009, seguiram a mesma tendência dos teores médios de metais.

Palavras-chave: solos nativos, atributos químicos, metais pesados, valores de referência de qualidade.

3.3 Introduction

The soils develop over the geologic parent materials, as a result of several factors as climate, position in the landscape and the biotic activity, during long periods of time. In the Brazilian southernmost state (Rio Grande do Sul State - RS), can be found very ancient crystalline rocks (as granites, schists, etc.), sedimentary rocks (siltstones, claystones, sandstones), the more recent volcanic rocks (basalt) and the late unconsolidated deposition materials (sediments). These materials influence the characteristics of soils and the elements concentration such as heavy metals, and the knowledge of the origin and distribution of geological materials contributes to a better understanding of the occurrence of various types of soils in the RS State. The geologic parent materials are distributed according to the RS State geomorphological provinces, which are: Southern Shield, Peripheral Depression, Plateau and Coastal Plains (Streck et al., 2008).

The first comprehensive soil description, classification and mapping of the State soils was presented by Lemos et al. (1973) and reviewed according to the Brazilian Soil Classification system by Streck et al. (2008). In those studies, 74 soil mapping units were presented, along with several intermixed formations.

The first undisturbed (with no anthropogenic action) soil characterization for agricultural purposes was that presented by Lemos et al. (1973). Several soil testing results surveys were done thereafter, starting with the research of Porto (1970), using the data of the soil testing laboratories operating as a support for the State program aimed at increasing the crop productivity (mainly wheat, corn and soybeans), that started in 1966. The later one, published by Rheinheimer et al. (2001) included the results of 168,000 soil samples taken from all the estate. In these surveys, the data of pH (water), available P and K, total acidity (SMP method), organic matter and clay content were studied. For the soil testing were used the methods described by Mielniczuk et al. (1969) reviewed by Tedesco et al. (1995). The surveys conducted by Porto (1970) and Rheinheimer et al. (2001) used mostly samples of soils under cultivation.

Until the year 1983 available Ca and Mg were not routinely determined in the State soil testing laboratories, since most of the soils presented high total acidity, thus requiring liming, increasing therefore their contents.

During the years 1982 and 1983, to characterize the soil fertility, a more detailed soil sampling in the State was conducted, in order to establish the Soils Samples Bank of the Soil Science Department, Agronomy School, Federal University of the Rio Grande do Sul State (UFRGS). These samples were described by location, mapping unit, vegetation, land use, soil depth and chemical analysis for crops cultivation (routine determinations), summarized in a report to the research sponsors (UFRGS and Studies and Projects Financier - FINEP) by Volkweiss et al. (1984). Approximately one thousand samples were taken. Of these, about one quarter were collected on areas without known anthropic activity (native grasslands or forests). These ones were used to characterize the native status of the soils of the RS State, in general and by physiographic regions, from the standpoint of agricultural practice (plants macro and micronutrients), the heavy metals concentration, or for some other purposes.

The increasing ecological concern over soil quality and their use for residues disposal (domestic and industrial), starting in the 80s decade, led several Brazilian states agencies to study and propose soil quality standards, such as heavy metals concentration or other substances in soils. In the RS State, the maximum amounts of tannery residues (containing Cr) were established (Rodrigues et al., 1993). In São Paulo State, the Environmental Company of the São Paulo State (CETESB) presented guidelines for soils and groundwater quality (CETESB, 2001; 2005), which were later adopted by the National Environment Commission (CONAMA) (CONAMA, 2009).

The aims of this study were to determine the chemical parameters, and some physical and mineralogical soils attributes useful for agricultural practice, and to determine the natural concentrations of the semitotal metals Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn in soils of the Rio Grande do Sul State (Brazil), and to present, as a suggestion, the quality reference values (QRVs), as suggested by 420/2009 CONAMA Resolution of the CONAMA.

The semitotal contents of some metals (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn) of the RS State undisturbed surface soils using the UFRGS' Soils Bank samples were presented by Althaus et al. (2013). The State Environment Protection Foundation (FEPAM) adopted later on the QRVs with some adaptations, required by the different characteristics presented by the soils of the RS State (FEPAM, 2014). These QRVs were established for a period of four years, when they will be accredited by FEPAM.

3.4 Material and Methods

3.4.1 Soil samples

At the end of 1983 the soil samples bank was established at the Federal University of the Rio Grande do Sul State (Brazil), being collected approximately 1,000 samples representing the 74 soil mapping units described by Lemos et al. (1973), on the five geomorphological regions of the State (Streck et al., 2008).

Each sample was characterized by location, soil mapping unit, vegetation, slope, parent material and soil use. The samples taken from the top layer (0.00-0.20 m depth) were air dried, ground to pass a 2 mm (ABNT 10) sieve and maintained on tightly closed PVC jars.

On this soil bank, 254 samples were collected in areas without previous apparent anthropogenic activities (native grassland or forests), being used in this study. These soil samples were classified into five soils groups, according to their parent materials, as summarized on Table 3.1. The location of the soils groups in the State is presented on Figure 3.1.

3.4.2 Chemical, physical and mineralogical characterization of the soils for agricultural use

In the soil samples were determined: particle size, pH (water), total acidity (H + Al), available P and K, extractable S, total nitrogen and organic carbon. The results were summarized by Volkweiss et al. (1984). Later on, in this study, the values for available P and K, exchangeable Ca, Mg, Al, Mn and Na, extractable Cu, Zn and B were determined on the same samples using an

Table 3.1. Soils groups with their parent materials, distribution in the Rio Grande do Sul State (Brazil) and number of samples used in this study

Soils groups ⁽¹⁾	Parent materials	Distribution		Nº of samples ⁽³⁾
		State region	Formation age ⁽²⁾	
1	Basalt (volcanic)	Plateau	140 - 130	108
2	Crystalline (granite, schist)	Southern Shield	> 299	32
3	Pelitic (siltstones, mudstones)	Peripheral Depression	299 - 145	39
4	Sandstone (Botucatu formation)	Central Plains	145 - 66	51
5	Sediment (unconsolidated)	Coastal Plains	< 1.8	24

⁽¹⁾ According to Streck et al. (2008), Holz (1999) and FEPAM (2014). ⁽²⁾ In million years. ⁽³⁾ Considering the Rio Grande do Sul State area (283,480 km²), each sample represents 1,112 km².

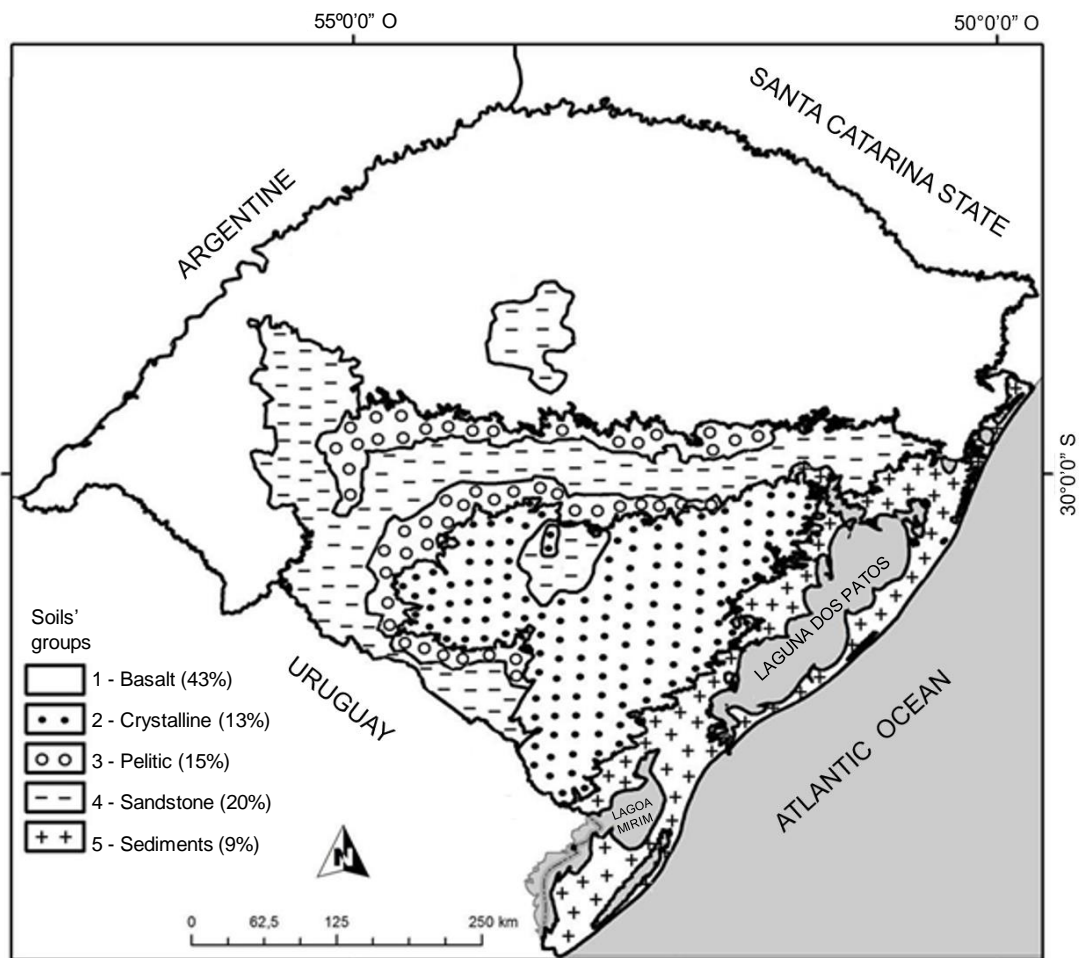


Figure 3.1. Map of soils groups of the Rio Grande do Sul State (Brazil) according to soil parent material based on the geological map (CPRM, 2006) and on the geomorphological provinces map (Streck et al., 2008). Source: adapted from FEPAM (2014).

inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP - OES / Perkin-Elmer Optima 7300 DV). The analytical methodology is summarized on Table 3.2.

Remaining available phosphorus was also determined, in this study, according to the methodology proposed by Alvarez et al. (2000).

The analytical values of the soils iron oxides of low (Fe_o) and high (Fe_d) crystallinity were determined and reported by Felisberto (2009).

3.4.3 Semitotal metals contents

In the years 2008/12, in this study, the semitotal metals contents (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn) were determined by the USEPA 3050B methodology (USEPA, 1996), using an ICP - OES. The wavelengths used are presented on Appendix 3.1.

Hg was also determined on 146 samples (selected from the 254 ones) extracted by a $HNO_3 + H_2SO_4 + KMnO_4$ solution at $110^\circ C$ (adapted from the USEPA 7471 methodology (USEPA, 2007)) by Felisberto (2009) with cold vapor - atomic absorption spectrometry (CV-AAS).

Analytical quality control for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn was alternated with the utilization of the certified reference material BCR - 142 R (IRMM, 2007) and a control soil sample of the Soil Testing Lab/UFRGS. The certified material results are presented on Appendix 3.2. For Hg the analytical quality control are presented by Felisberto (2009).

3.4.4 Statistical analysis of the data for soils agricultural use

The results were statistically studied in the soils groups by average values. The soil parameters used for lime and fertilizers recommendations for the crops were graded according to their reference value in the plant cultivation practice (SBCS/NRS, 2004).

Spearman correlation coefficients (r_s) were used to compare the soils attributes. Statistical significance of the correlation coefficients was calculated for the 5 % probability level ($p < 0.05$). The Paleontological Statistics software (PAST), version 2.6 (Hammer et al., 2001), was used.

Table 3.2. Chemical, physical and mineralogical soils attributes determined, analytical methodology used and reference values

Determination ⁽¹⁾	Extractant (method)	Reference value ⁽²⁾
pH (water)	Soil:water ratio 1:1	6.0
Total acidity (H + Al) ⁽³⁾	SMP index	60 mmol _c dm ⁻³
Available phosphorus (P)	Mehlich-1 method	4.1 to 21.0 mg dm ⁻³ ⁽⁴⁾
Available potassium (K)	Mehlich-1 method	45 to 90 mg dm ⁻³ ⁽⁵⁾
Exchangeable sodium (Na)	Mehlich-1 method	-
Exchangeable calcium (Ca)	1 mol L ⁻¹ KCl	40 mmol _c dm ⁻³
Exchangeable magnesium (Mg)	1 mol L ⁻¹ KCl	10 mmol _c dm ⁻³
Exchangeable aluminum (Al)	1 mol L ⁻¹ KCl	10 mmol _c dm ⁻³
Exchangeable manganese (Mn)	1 mol L ⁻¹ KCl	5.0 mg dm ⁻³
Cation exchange capacity (CEC)	Ca + Mg + K + Na + (H + Al)	150 mmol _c dm ⁻³
Base saturation of the CEC (V)	(Ca + Mg + K + Na) x 100 / CEC	80 %
Extractable copper (Cu)	0.1 mol L ⁻¹ HCl	0.4 mg dm ⁻³
Extractable zinc (Zn)	0.1 mol L ⁻¹ HCl	0.5 mg dm ⁻³
Extractable sulphur (S)	Ca (H ₂ PO ₄) (500 mg L ⁻¹ P)	5.0 mg dm ⁻³
Extractable boron (B)	Hot water	0.3 mg dm ⁻³
Iron oxides of low crystallinity (Fe _o)	NH ₄ oxalate (pH 3.0)	-
Iron oxides of high crystallinity (Fe _d)	Citrate/dithionite - bicarbonate ⁽⁶⁾	-
Organic carbon (C)	K ₂ Cr ₂ O ₇ (Walkley - Black)	30 g kg ⁻¹
Total nitrogen (N)	Kjeldahl	2.2 g kg ⁻¹
Remaining phosphorus (P-rem) ⁽⁷⁾	50 mg dm ⁻³ P added	-
Semitotal metals ⁽⁸⁾	3050B (USEPA)	-
Hg ⁽⁹⁾	7471 (USEPA)	-
Particle size	NaOH dispersion (densimeter)	-

⁽¹⁾ According to the procedures described by Tedesco et al. (1995) or otherwise referred. ⁽²⁾ Limit values between the medium and high ranges (critical levels for P and K) (SBCS/NRS, 2004). ⁽³⁾ Calculated by the equation: (H + Al) = [e^(10.665 - 1.1483 x SMP)] / 10 (SBCS/NRS, 2004). ⁽⁴⁾ The higher value is for sandy soils (< 200 g kg⁻¹ clay) (SBCS/NRS, 2004). ⁽⁵⁾ The higher value is for soils with CEC > 150 mmol_c dm⁻³ (SBCS/NRS, 2004). ⁽⁶⁾ According to the Mehra e Jackson (1960) methodology, adapted by Inda Junior e Kampf (2003). ⁽⁷⁾ According to the study of Alvarez et al. (2000). ⁽⁸⁾ According to the USEPA 3050B method (USEPA, 1996) (for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn). ⁽⁹⁾ Adapted from the USEPA 7471 method (USEPA, 2007) methodology by Felisberto (2009).

3.4.5 Statistical analyses of the semitotal soils metals contents

In the data matrix were used all the sample units, in five soils groups, for each of the variables (metals and soils attributes).

Metals contents values were studied by multivariate analysis techniques for non-parametric data, as follows: ordination analysis of the principal component analysis (PCA) type from the similarity measure of the correlation type for the standardization of data, in order to obtain an exploratory analysis to validate the pattern similarity between sampling units and the distribution of the nine metals (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn) in the five soils groups according to their parent material; and, analysis of variance using randomization test (with 1000 bootstrap interactions) comparing groups of sampling units with contrasts by the sum of the squares, at a significance level of 5 % probability ($p < 0.05$), from similarity measure of the Euclidean distance type, in order to perform a confirmatory analysis of the metals grouping.

Spearman correlation coefficients (r_s), for non-parametric data, were used to compare the pairs of metals and the metals (dependent variables) with soils attributes (independent variables). Statistical significance of the correlation coefficients was calculated for the 5 % probability level ($p < 0.05$).

Statistical analyzes were performed using the statistical programs Paleontological Statistics (PAST), version 6.3 (Hammer et al., 2001) and MULTIV, version 3.31b (Pillar, 1997).

3.4.6 Quality reference values (QRVs) for semitotal metals analytical data

The quality reference value for the semitotal metals soils contents (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn) were calculated at the 75 and 90 percentiles frequency distribution of the analytical data, according to the guidelines presented by the 420/2009 CONAMA Resolution (CONAMA, 2009), for the five soils groups. For this calculation, the considered "outliers" values were not included (approximately 2.5 % of the analyzed samples), using as eliminating criterion the samples which presented values lesser or higher than the groups averages plus or minus twice the standard deviation. The software Microsoft Excel was used for this computation.

3.5 Results and Discussion

3.5.1 Soil fertility evaluation

The average values of the soil parameters used for liming and NPK recommendations presented on Table 3.3 will be discussed first. Other determinations results will be presented on Figures 3.2 to 3.4, along with some high correlations that were observed between them. The soil parameters used for lime and fertilizers recommendations for the crops were graded according to the current agronomic recommendations (SBCS/NRS, 2004). Where the data are available, the results will be compared with the ones reported by Lemos et al. (1973), whose samples were also taken in the decade of 1960 from soils without agricultural activity.

3.5.1.1 Soil acidity

The average pH values are very low in all soils groups (Table 3.3), as was also found by Lemos et al. (1973). Total acidity (H+Al) is medium to high in most soils groups with clay content $> 200 \text{ g dm}^{-3}$ (Bissani et al. 2008), which indicate that, for the main field crops (soybeans, corn and wheat), liming to raise the soil pH to between 5.5 and 6.0 is required. On the average, to raise the soil pH to 5.5, an amount of 4.2 t ha^{-1} of agricultural lime (with neutralizing value 100 %) must be applied on the plow layer in order to neutralize the exchangeable aluminum on the group 1 soils. For the 2 to 5 soils groups a 1.6 t ha^{-1} of the same quality lime will be adequate. The Al content of the group 1 soils is also higher than for the soils of the other groups (Figure 3.2). Lemos et al. (1973) also reported similar results.

3.5.1.2 Phosphorus, potassium, organic carbon and nitrogen and cation exchange capacity

On the average, P is low to medium in most soils, being lower than the critical level (Table 3.3). The P content is lower in soils with high clay contents ($> 600 \text{ g kg}^{-1}$) of the class 1. Sandy soils ($< 200 \text{ g kg}^{-1}$ clay) are found on class 4.

The phosphate ions are strongly adsorbed on the clay surfaces. Therefore, the critical level for P changes with the clay content (SBCS/NRS, 2004). In the agricultural practice, this can be misleading due to the slow P

Table 3.3. Average contents, for soils groups, of soil parameters used for liming and NPK fertilization recommendations for agricultural crops

Determination	Soils group ⁽¹⁾									
	1		2		3		4		5	
pH (water):	4.9	VL ⁽²⁾	4.8	VL	4.8	VL	4.8	VL	4.9	VL
Particle size (g dm ⁻³):										
Clay	476	(2) ⁽³⁾	245	(3)	266	(3)	201	(4)	224	(3)
Sand	230		583		473		693		559	
P-remaining (mg dm ⁻³):	11.9	7.1-15	31.8	30.1-60	30.0	15.1-30	35.6	30.1-60	34.7	30.1-60
Available P and K (mg dm ⁻³):										
P	8.8	M ⁽⁴⁾	10.8	M	12.1	H	9.1	L	13.2	H
P	8.8	M ⁽⁵⁾	10.8	L	12.1	H	9.1	L	13.2	L
K	144	H ⁽⁶⁾	137	VH	126	H	84	H	58	M
Organic carbon (g kg ⁻¹):	38	H ⁽⁷⁾	17	M	17	M	10	L	20	M
Total acidity (H + Al) (mmol _c dm ⁻³):	119	H ⁽⁸⁾	51	M	66	H	37	L	52	M
Cation exchange capacity (CEC) (mmol _c dm ⁻³):	198	H ⁽⁹⁾	102	M	153	H	64	M	102	M

⁽¹⁾ Soils groups according to Table 3.1. ⁽²⁾ Interpretation according to the SBCS/NRS (2004) (Very low: ≤ 5.0; Low: 5.1 - 5.4; Medium: 5.5 - 6.0; High: > 6.0). ⁽³⁾ Soil class according to the clay content in % (1: > 60; 2: 41 - 60; 3: 21 - 40; 4: ≤ 20) (SBCS/NRS, 2004). ⁽⁴⁾ Interpretation according to the textural class (SBCS/NRS, 2004). ⁽⁵⁾ Interpretation according to the P-remaining classes (Rogeri, 2013). ⁽⁶⁾ Interpretation according to the cation exchange capacity (CEC) (SBCS/NRS, 2014). ⁽⁷⁾ Interpretation according to the SBCS/NRS (2014) in % (Low: ≤ 2.5; Medium: 2.6 - 5.0; High: > 5.0). ⁽⁸⁾ Interpretation according to the SBCS/NRS (2014) in mmol_c dm⁻³ (Very low: ≤ 20; Low: 21 - 40; Medium: 41 - 60; High: 60). ⁽⁹⁾ Interpretation according to the SBCS/NRS (2014) in mmol_c dm⁻³ (Low: ≤ 50; Medium: 51 - 150; High: > 150). (VL = very low; L = low; M = medium; H = high; VH = very high).

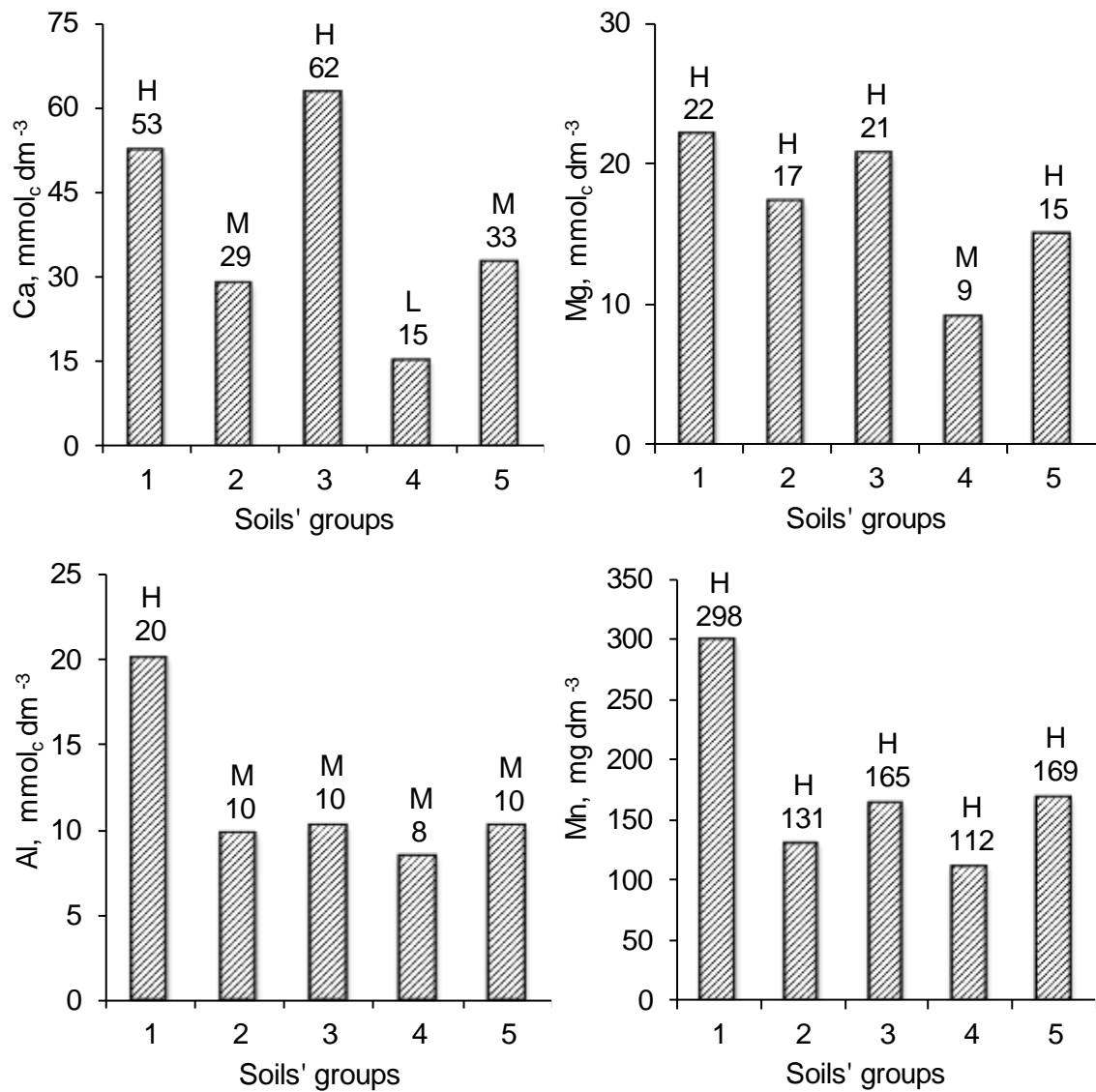


Figure 3.2. Average contents of exchangeable Ca, Mg, Al and Mn on the soils groups according to Table 3.1. (L = low; M = medium; H = high, according to the SBCS/NRS, 2004).

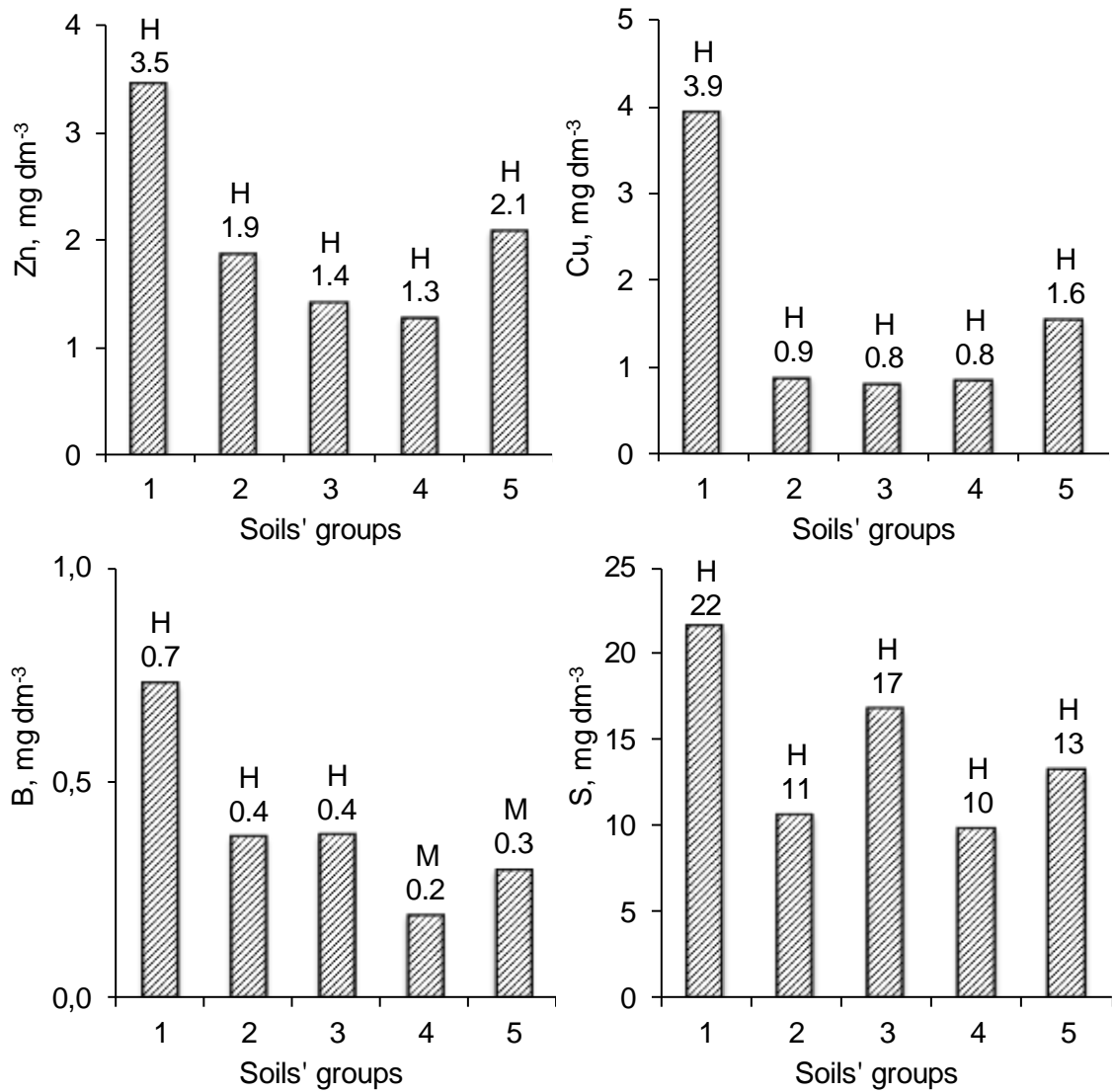


Figure 3.3. Average contents of extractable Zn, Cu, B and S on the soils groups according to Table 3.1. (L = low; M = medium; H = high, according to the SBCS/NRS, 2004).

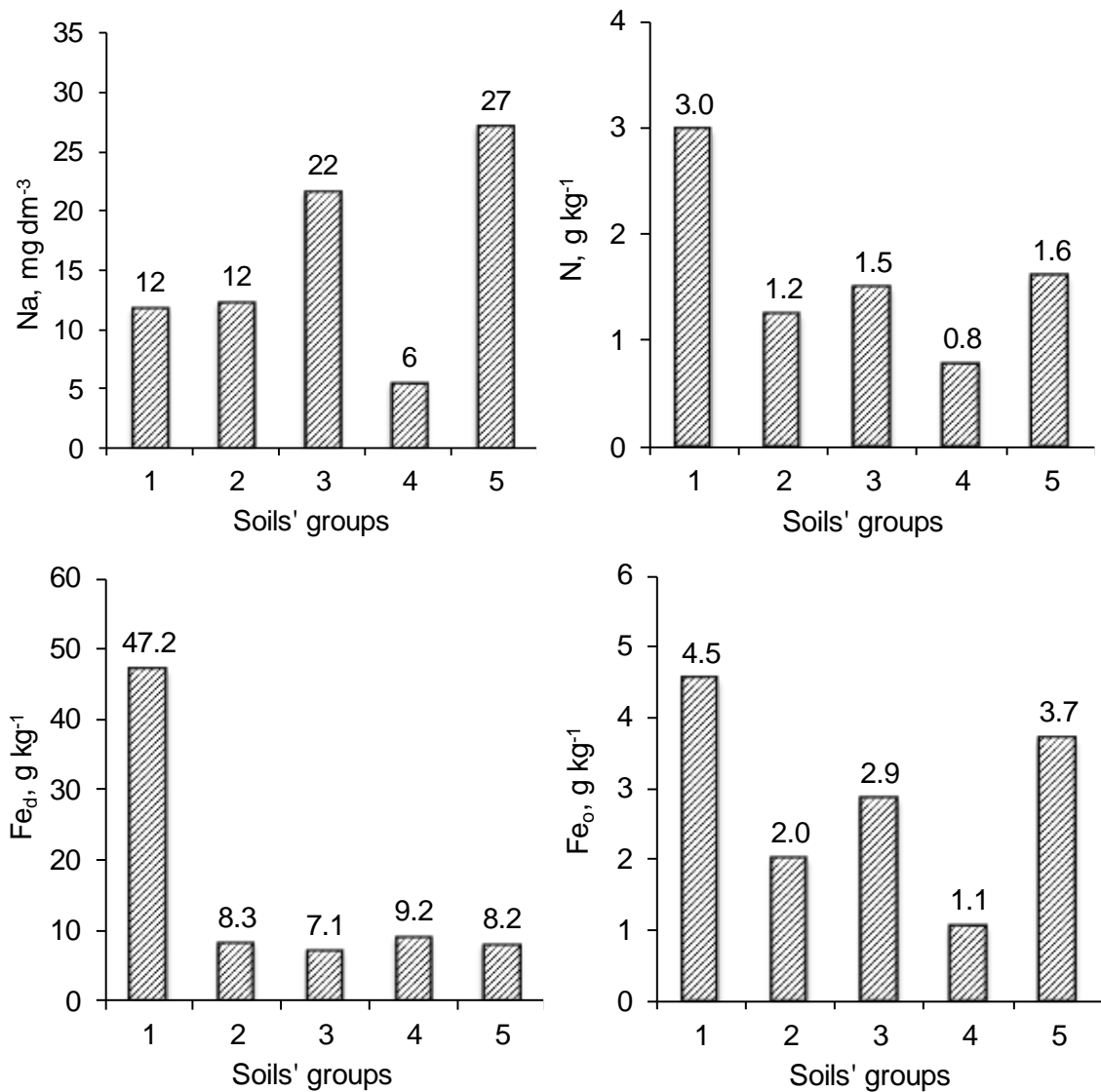


Figure 3.4. Average contents of exchangeable Na, total N and iron oxides of low crystallinity (Fe_o) and high crystallinity (Fe_d) on the soils groups according to Table 3.1.

increase on fertilized soils, while the clay content remains the same as long as soil erosion is controlled. In the no tillage system, the cohesion of the soil particles in the clay fraction increases due to the rising contents of Ca and organic matter. The dispersion of these particles is more difficult in the soil testing laboratory, and lower values of clay are obtained using the commonly used methodology. Overestimation of the P recommendations can therefore occur, mainly on latossols (Rogeri, 2013).

The soils phosphorus buffering capacity can be easily measured by equilibrating the soil sample in a solution containing phosphate and measuring the phosphate remaining in solution after some time (P-rem), as already proposed (Alvarez et al., 2000; Lisboa et al., 2012). The P-rem decreases with

the increase of the clay content ($r_s = -0.84$; $p < 0.05$) (Appendix 3.3), indicating that this method could be used to evaluate the soil P buffering capacity (Rogeri, 2013).

In the interpretation according to the P-remaining classes (Rogeri, 2013), P is also low to medium in most soils (Table 3.3).

Available K is, on the average, high to very high in most native soils, being higher than the critical levels indicated by the CEC values (Table 3.3).

Organic carbon average values range from low on sandy soils (group 4) to high on group 1 (clayey soils) (Table 3.3), which can accumulate higher amounts of organic matter. Organic nitrogen follows the same pattern (Figure 3.4), being the average C:N ratio 12.9:1 for all soils groups. The soil organic matter content is used, among with other plant cultivation practices, for N fertilizer recommendations (SBCS/NRS, 2004).

The CEC values are high on the groups 1 and 3 soils, but medium for the other groups (Table 3.3). The soils CEC values are well correlated with the total acidity ($r_s = 0.63$; $p < 0.05$) and clay fraction ($r_s = 0.64$; $p < 0.05$) (Appendix 3.3). Particle size, CEC, organic carbon, available P and K values determined were similar to those reported by Lemos et al. (1973).

3.5.1.3 Exchangeable calcium, magnesium, manganese and sodium and extractable zinc, copper, boron and sulphur

Calcium contents of the groups 1 and 3 are high, but low to medium for the others, while magnesium contents are considered high, with the exception of group 4 (SBCS/NRS, 2004) (Figure 3.2). The liming practice of these soils, however, will increase these cations contents, while decreasing the total acidity and the exchangeable manganese, which can be toxic to legumes crops. The average values for exchangeable calcium and magnesium presented by Lemos et al. (1973) follow the same trends, with some differences due to the titration methodology used at the time.

Averages of zinc, copper and sulphur contents are considered high for all soils (Figure 3.3) being higher than the reference value (Table 3.2). For boron, however, groups 4 and 5 present medium average contents (Figure 3.3).

Exchangeable sodium is generally low on the well drained acid soils of groups 1 to 4 (Figure 3.3). Poorly drained soils of the group 5 (ocean derived

sediments) can, some times, present sodium contents harmful to the paddy rice growth, along with high electrical conductivity (Carmona et al., 2010).

3.5.1.4 Iron oxides

Iron oxides are important soil forming components, mainly on the highly weathered reddish ones with kaolinite. They are mainly found on the clay fraction ($r_s = 0.83$; $p < 0.05$) (Appendix 3.3). The highly crystallized forms (Fe_d) (hematite - Fe_2O_3) for example, with red colors) are commonly found in the RS State, mainly on the group 1 soils (Figure 3.4). Soils with high Fe_d have high adsorption capacity components. Extractable copper presents a high correlation with the Fe_d values ($r_s = 0.77$; $p < 0.05$) (Appendix 3.3).

Iron oxides of low crystallinity (Fe_o), however, are found on lower amounts in soils (Figure 3.4); ferrihydrite ($5 Fe_2O_3 \cdot 9 H_2O$), for example, can occur on poorly drained soil. Some strains of paddy rice, can show “browning symptoms”, with yield decrease when the Fe contents are $> 5 \text{ g Fe dm}^{-3}$ (Inda Junior et al., 2004).

3.5.2 Semitotal metals contents

3.5.2.1 Principal component analysis (PCA)

The ordination diagram obtained by PCA (Figure 3.5) shows for each sample unit, identified by a point followed by its number of rank within the soils groups according to the parent materials, a value synthesis of all the units for the nine metals values distributed along ordination axes (principal components). Multivariate techniques, such as PCA, allow inferences about data sets in the known level of significance, thus allowing wide range of understanding of the overall distribution of results (Paye et al., 2012).

The pattern of the distribution of sample units was considered stable, since the first axis allowed the explanation of most of its variation, which was 62 % for axis 1 and 13 % for axis 2.

The distribution of the sample units of the metals relative to the axes 1 and 2 of the diagram is according to the greater or lesser similarity between the units. For all sampling units, a greater gradient along axis 1 was observed, where on the right side of the diagram were located most sampling units corresponding to soils group 1 and on the left side were located most sampling

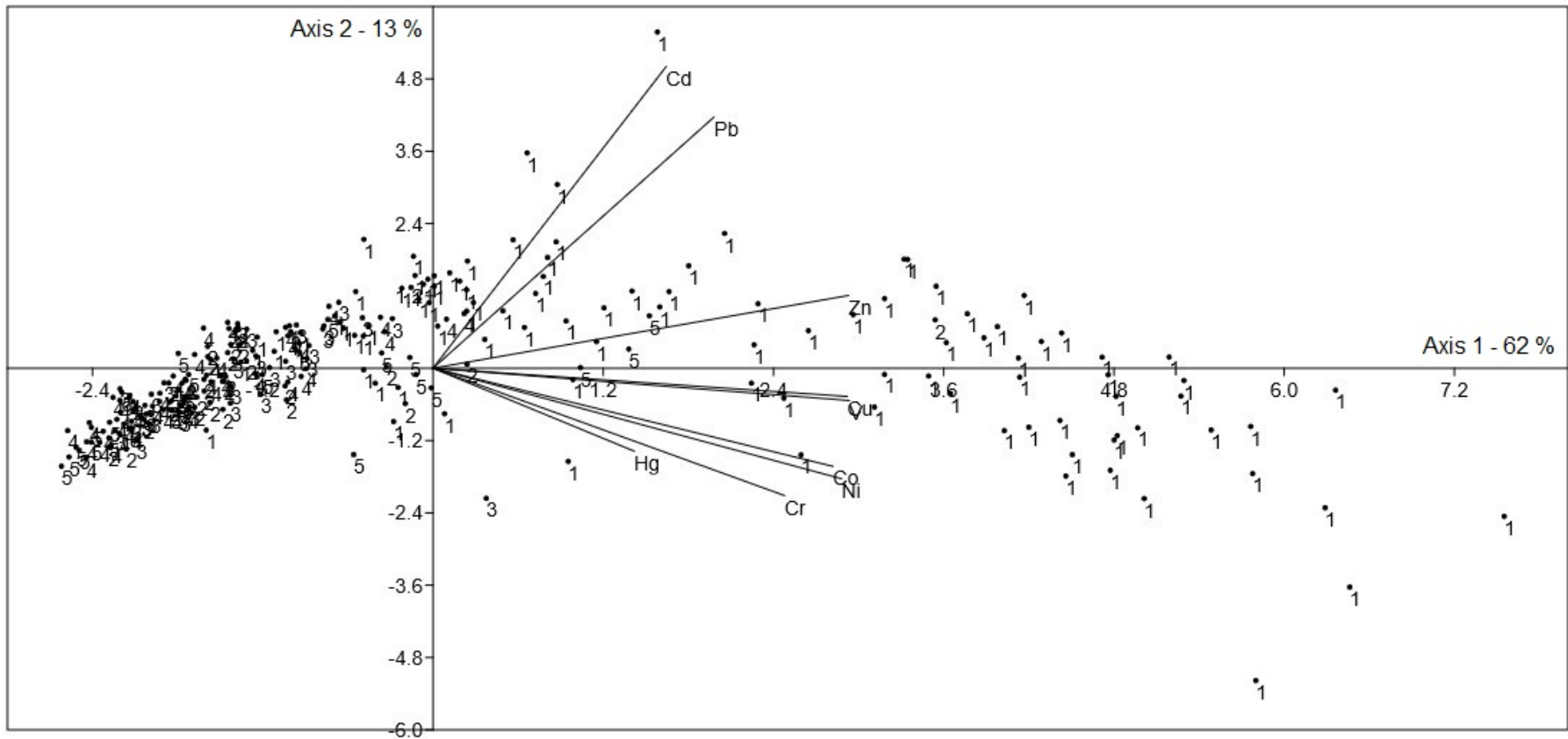


Figure 3.5. Ordination diagram obtained by principal component analysis (PCA) for metals and soils groups, according to Table 3.1. The metals are represented by vectors and soils groups by dots.

units corresponding to the other soils groups (2 to 5), which were therefore grouped together and thus showing greater similarity between units. Considering to their parent materials, the sample units in soils groups 2 to 5 were previously classified in different groups, but according to principal component analysis it was observed the similarities of these groups. Therefore, by the PCA we can establish a new grouping, being the soils group formed over basalt (soils group 1) and the soils groups developed over the other parent materials (soils groups 2 to 5). In the study of Burak et al. (2010) the PCA method was also performed to better quantify the relationships among the variables and to identify groups of geochemically similar samples.

As for the sample units, the metals, represented by vectors in the ordination diagram (Figure 3.5), were also more concentrated along the axis 1, with the highest percentage of explanation of the distribution of sample units, since the highest correlation coefficient, obtained by PCA, for the metals (with the exception of Cd), are in the axis 1. Hg, although with higher correlation coefficient related to the axis 1 than the axis 2, showed low correlations for both axes (Table 3.4).

Table 3.4. Correlation coefficients obtained by principal component analysis (PCA) relating metals to the axes of the ordination diagram

Metal	Axis 1	Axis 2
Cd	0.52	0.73
Co	0.89	-0.24
Cr	0.78	-0.31
Cu	0.92	-0.07
Hg	0.45	-0.20
Ni	0.91	-0.27
Pb	0.62	0.61
V	0.92	-0.08
Zn	0.92	0.18

The proximity of the metals projected in the ordination diagram obtained by the PCA analysis indicates the similarity between them. This is also shown by calculating the Spearman correlation coefficients (r_s) for this same metals (Appendix 3.4), where it was observed high positive values ($r_s = > 0.65$; $p < 0.05$) between several metals. A significant and positive correlation coefficient suggests a similar geochemical behaviour and/or a common source

material of these elements (Burak et al., 2010). Exceptions were observed for Cd and Hg which, as represented in the PCA diagram, with greater distance from the axis 1 and thus of the other metals, showing the lowest correlation coefficients.

The projection of the metal in the ordination diagram also indicated in which direction and sense these showed upward trend, showing that each one went to the right side of the diagram, in which the sampling units corresponding to soils group 1 are also projected (Figure 3.5). This indicates that the metals present upward trend of its contents in soils group 1 (soils formed over basalt), and the opposite trend is obtained for the other groups, showing also the difference between soils group 1 and soils groups 2 to 5.

3.5.2.2 Analysis of variance by randomization tests

The use of the randomization test to compare soils groups for metals, using the similarity measure of the Euclidean distance type showed the existence of contrasts by summing the squares, at the significance level of 5 % probability ($p < 0.05$); this indicates, as well as a conventional variance analysis, that there is a statistically significant difference between metals of the soils group 1, which present the highest metals contents, and the metals values from the other soils groups, except for Hg (Figure 3.6).

The analysis of variance with randomization tests for multivariate data was used as a confirmatory analysis of the grouping of metals results already obtained by the exploratory PCA analysis. The analysis of variance confirmed the difference of metals levels of the soils group 1, with basalt as the main parent formation material, as compared to the other groups. Soils derived from basaltic materials contain large amounts of heavy metals concentrations (Kabata-Pendias, 2011). As a result of these findings, it was established for the studied metals, not five different soils groups (Figure 3.6), but the maintenance of soils group 1 and an unification of soils groups 2 to 5, called soils group 2 - 5, as presented on Table 3.5.

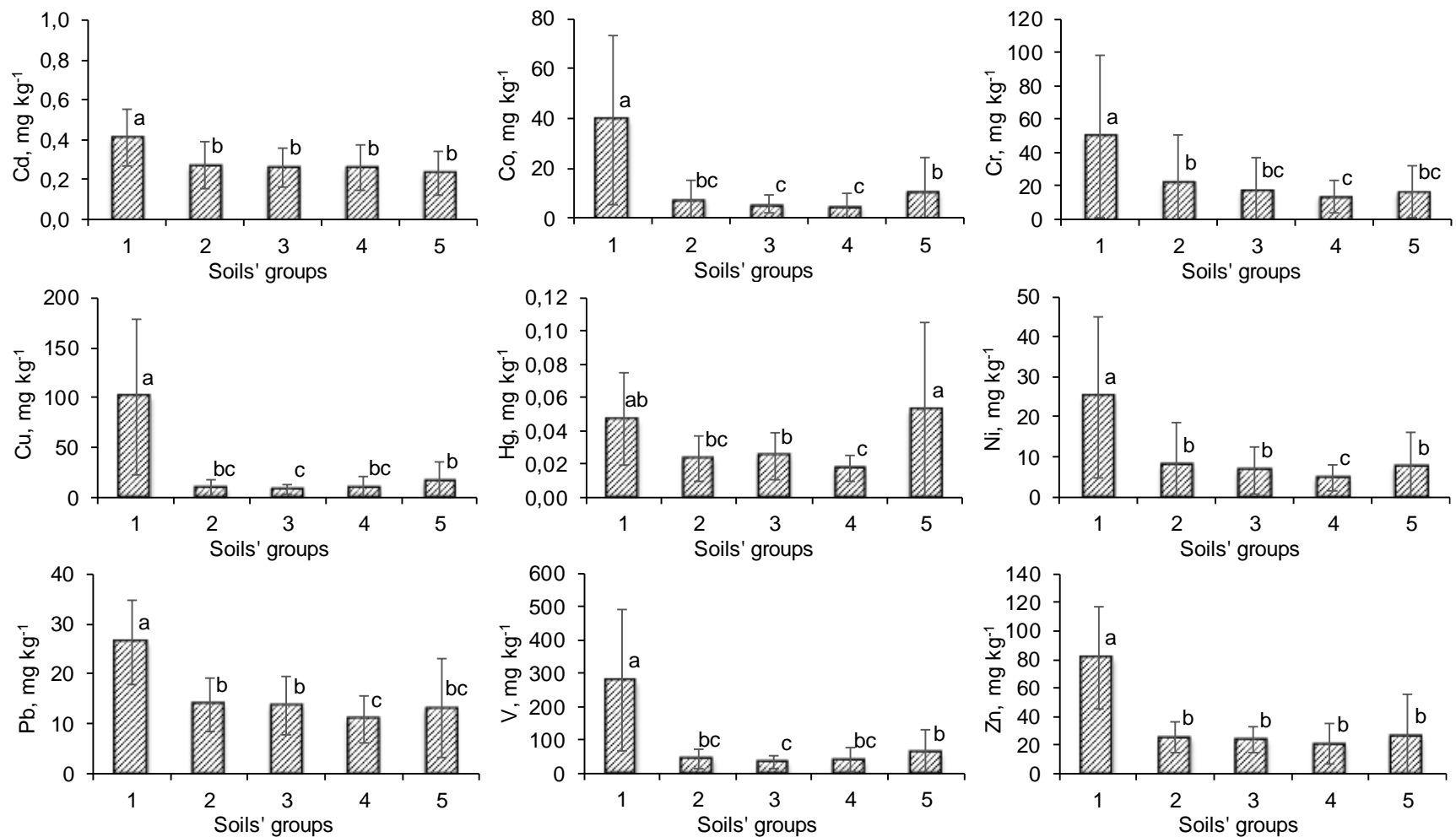


Figure 3.6. Average contents (\pm standard deviation) of semitotal Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn values on the soils groups according to Table 3.1 (Averages with the same letters are not statistically different at randomization test from the Euclidean distance ($p < 0.05$)).

Table 3.5. Average contents, standard deviations and ranges of semitotal Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn on the soils group 1 and group 2 - 5

Metal	Soils group 1 ⁽¹⁾			Soils group 2 - 5 ⁽¹⁾		
	Average	Standard deviation	Range	Average	Standard deviation	Range
	----- mg kg ⁻¹ -----					
Cd	0.41 a ⁽²⁾	0.14	0.07 - 0.81	0.26 B	0.11	0.06 - 0.63
Co	39 a	34	4 - 173	7 B	8	1 - 45
Cr	50 a	49	8 - 308	17 B	19	2 - 163
Cu	100 a	78	8 - 309	10 B	12	0.5 - 68
Hg	0.05 a	0.03	< 0.03 - 0.12	< 0.03 A	< 0.03	< 0.03 - 0.13
Ni	25 a	20	3 - 103	6 B	7	1 - 61
Pb	26 a	9	9 - 71	13 B	6	2 - 38
V	278 a	212	36 - 794	42 B	40	1 - 195
Zn	81 a	36	10 - 222	23 B	16	2 - 106

⁽¹⁾ Soils groups according to Table 3.1. ⁽²⁾ Averages followed by the same letters, on lines, are not statistically different at randomization test from the Euclidean distance ($p < 0.05$).

3.5.2.3 Spearman correlation between metals and soils attributes

Spearman correlation coefficients (r_s) between metals and main soils attributes are presented on Table 3.6. The values of the correlation coefficients are important to identify the soils attributes that most influence the retention of metals in soils and their distribution in the different environmental compartments.

The highest values ($r_s = > 0.65$; $p < 0.05$) for metals (except for Cd and Hg) were observed with the soils attributes clay, Fe_d and extractable Cu (Table 3.6). The clay fraction (and silt also, to a lesser extent), contains the main mineral adsorbents in soil, such as Fe and Al oxides, and therefore have great influence on the distribution of trace elements in the soil profile (Kabata-Pendias, 2011).

Another high positive significant correlation coefficient was found between Cu and Zn with organic carbon (Table 3.6). The same result was also reported by Biondi et al. (2011). This can be explained by the fact that Cu and Zn ions have affinity with the fraction of soil humified organic matter (Melo et al., 2008).

The pH (water) showed the lower correlations values with the metals (Table 3.6). According to Fadigas et al. (2002) this can be due to the use of a strongly acidic solution to determine the semitotal metals contents. Significant correlations could be obtained when using diluted acidic solutions or complexing agents (Paye et al., 2012).

3.5.2.4 Quality reference values (QRVs)

According to the 420/2009 CONAMA Resolution, the soil QRVs can be established considering the 75 or 90 percentiles (CONAMA, 2009). These values are presented on Appendix 3.5 for the five soils groups of the RS State as reported previously (Althaus et al., 2013), for the metals Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn in soils; these were adopted with some adaptations by the 85/2014 FEPAM Ordinance (FEPAM, 2014). These QRVs are established for a period of four years, when they will be accredited by FEPAM.

Considering the groups large areas and the geomorphological and pedogenetic diversities in every state, even more to say of the country, the establishing of soils QRVs for smaller areas is justified, with technical and

Table 3.6. Spearman correlation coefficients (r_s) ⁽¹⁾ between soils attributes and metals. Correlation coefficients > 0.65 are in bold

Soils attributes	Metals								
	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Clay	0.57 *	0.75 *	0.70 *	0.84 *	0.44 *	0.75 *	0.82 *	0.82 *	0.84 *
pH (water)	0.00	0.28 *	0.25 *	0.15 *	0.15	0.26 *	0.00	0.16 *	0.17 *
H + Al	0.33 *	0.24 *	0.21 *	0.37 *	0.21 *	0.27 *	0.47 *	0.33 *	0.36 *
Exch. Ca	0.22 *	0.53 *	0.51 *	0.41 *	0.32 *	0.56 *	0.30 *	0.40 *	0.46 *
Exch. Mg	0.32 *	0.62 *	0.62 *	0.53 *	0.34 *	0.69 *	0.40 *	0.52 *	0.59 *
CEC	0.43 *	0.59 *	0.48 *	0.64 *	0.46 *	0.60 *	0.62 *	0.57 *	0.65 *
Ext. Cu	0.45 *	0.80 *	0.69 *	0.86 *	0.39 *	0.77 *	0.66 *	0.83 *	0.78 *
Ext. Zn	0.24 *	0.49 *	0.34 *	0.44 *	0.46 *	0.41 *	0.35 *	0.42 *	0.51 *
Exch. Mn	0.24 *	0.69 *	0.53 *	0.55 *	0.26 *	0.57 *	0.42 *	0.55 *	0.54 *
Fe _d	0.64 *	0.84 *	0.79 *	0.89 *	0.51 *	0.81 *	0.80 *	0.92 *	0.89 *
Fe _o	0.37 *	0.66 *	0.52 *	0.67 *	0.47 *	0.61 *	0.60 *	0.61 *	0.64 *
Ext. B	0.49 *	0.64 *	0.58 *	0.68 *	0.54 *	0.63 *	0.66 *	0.66 *	0.69 *
Org. C	0.52 *	0.61 *	0.45 *	0.66 *	0.47 *	0.58 *	0.64 *	0.59 *	0.67 *

⁽¹⁾ *: significant correlation at a significance level of 5 % ($p < 0.05$).

statistical support. Even more, each soil residues disposal project should include “blank” areas for reference as the operations go on and the decision making to stop safely occurs.

The QRVs for the metals native contents in the soils of the RS State at the 90 percentile are presented on Table 3.7, in two categories: one for soils developed over basalt and the other as the averages of the remaining soils (soils groups 2 to 5, Table 3.1).

Table 3.7. Averages quality reference values (QRVs) for metals, in the percentile 90, by soils groups for the natural metals contents in soils of the Rio Grande do Sul State (Brazil)

Metal	Soils groups ⁽¹⁾	
	1	2 - 5 ⁽²⁾
	----- mg kg ⁻¹ -----	
Cd	0.59	0.39 (0.36 - 0.42)
Co	75	14 (7 - 29)
Cr	94	28 (21 - 40)
Cu	203	17 (9 - 37)
Hg	0.07	0.05 (< 0.03 - 0.10)
Ni	47	10 (7 - 12)
Pb	36	20 (16 - 27)
V	567	89 (48 - 177)
Zn	120	31 (29 - 33)

⁽¹⁾ Soils groups according to Table 3.1. ⁽²⁾ Average for the soils groups and variation (in parenthesis).

The soils mapping units, or even soil classes were not considered in this study, as Mello and Abrahão (2013) pointed out that the soil classification system criteria considers mainly the soil genesis and not the semitotal heavy metals contents.

Several Brazilian states as São Paulo (CETESB, 2014), Minas Gerais (COPAM, 2011), Mato Grosso and Rondônia (Santos, 2011), Rio Grande do Norte (Preston et al., 2014) and Fernando de Noronha Archipelago (Fabricio Neta, 2012) adopted the 75 percentile, which is more restrictive.

Other states, however, including the RS State adopted the 90 percentile.

The percentile 75 is more restrictive to the soil use, since it supposes that 25 % of the soils are “naturally contaminated” and cannot be used, even for

food production. This leads to a paradox situation: in one side, the environmentally concerned agencies forbid the soil use and on the other side there would be a shortage of areas for cultivation and consequently less food production. For this reason, some authors (Melo Junior, 2008; Paye et al., 2010) point out that, even with the use of the 90 percentile, there are at least 10 % “naturally contaminated” soils. For this reason the 90 percentile use is more commonly accepted by government agencies like the European Community and the USA.

In our study (254 soil samples population), 2.5 % of these were excluded on the basis of being outliers. With the 90 percentile use, we'll have 12.5 % of the soil “naturally contaminated”, which seems at least very strange.

However, if the proposed by the 420/2009 CONAMA Resolution for prevention values (PV) and investigation values (IV) (Appendix 3.6) are accepted, more strange situations will be observed for the soils group 1: (1) the QRV for Co, Cr, Cu and Ni are higher than their prevention values (PV); (2) the QRV for Co is higher than the agricultural and residential investigation value (IV). Even more, for the soils groups 2 to 5 the maximum variation of the QRV for Co is higher than the proposed PV. It can be seen, therefore, that 43 % of the soils of the RS State (developed over basalt) are “naturally contaminated” by some or another metal.

The situation of the Fernando de Noronha Archipelago, a supposedly non contaminated environment, is at least strange, since some QRVs for metals are higher than the CONAMA PV and IV values (Fabricio Neta, 2012).

In the Minas Gerais State was also observed that the QRV for Cr is higher than the PV (Mello and Abrahão, 2013). This State Environment Agency decided therefore to use the PV (proposed by the CETESB) as the QRV.

The whole strange situation comes from the CONAMA's decision to adopt for the whole country the data obtained by the CETESB, which used few soils samples with small diversity (CETESB, 2001, 2005, 2014), similar to the RS State soils groups 3 (pelitic) and 4 (sandstones) parent materials.

It can be suggested, therefore, that due to the large diversity of the parent materials and pedogeomorphological and pedogeoclimatic conditions, each state or regions should propose and use their own QRV based on

standardized sampling and analytical methodology, as well as a suitable statistical basis.

Furthermore, the use of the QRVs as proposed by the 420/2009 CONAMA Resolution doesn't consider the agricultural use of organic residues generated by food production (poultry, swine and cattle raising) or industrial (tanneries) and urban (sewage sludge and organic composts) activities. This means that a different approach must be used for the soil disposal of such residues, a practice highly recommended for several thousand years in the organic agriculture. The interactions between soil properties, residue composition, plant absorption and effects of metals on the live beings (animal and humans) must be considered, as suggested earlier (Quadro, 2008; Giasson and Tedesco, 2010).

3.6 Conclusions

According to the data obtained it can be concluded that:

- 1) Average values of available P contents were medium in most soils, being however high to very high for available K.
- 2) Averages of total acidity and cation exchange capacity were higher on the soils developed over basalt (soils group 1).
- 3) The average values of extractable Zn, Cu and S were high in all soils.
- 4) Averages of the Fe oxides were higher on the soils formed over basalt than on the other soils.
- 5) Average metals contents (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn) were higher on the group 1 soils than on the other soils groups (2 to 5).
- 6) For Hg, however, average values were similar for all soils groups.
- 7) The Spearman correlation coefficients were highest and positive between the metals (except for Cd and Hg) and the soils attributes clay, Fe_d and extractable Cu. Another high positive correlation coefficient was also determined between Cu and Zn contents with organic carbon.
- 8) The quality reference values (QRVs) for Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V and Zn, determined according to the National Commission for the Environment (420/2009 CONAMA Resolution), followed the same trend as the average metals contents.

3.7 Literature Cited

ALTHAUS, D. et al. Teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: [s.n.], 2013.

ALVAREZ, V.H. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 27-32, 2000.

BIONDI, C.M. et al. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 3, p. 1057-1066, 2011.

BISSANI, C.A. et al. **Fertilidade dos solos e manejo da adubação de culturas**. 2. ed. Porto Alegre: Gráfica Metrópole, 2008. 344 p.

BURAK, D.L. et al. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, Amsterdam, v. 160, n. 2, p. 131-142, 2010.

CARMONA, F.C. et al. Cations dynamics in soils with different salinity levels growing irrigated rice. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 1851-1863, 2010.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd56/tabela-valores.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd56/tabela-valores.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420/2009, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

COPAM. CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CPRM. SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Sul**. Escala 1:750.000. 2006. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/mapa_rio_grande_sul.pdf>. Acesso em: 29 mai. 2016.

FABRICIO NETA, A.B. **Teores naturais de metais pesados em solos da Ilha de Fernando de Noronha**. 2012. 49 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2012.

FADIGAS, F.S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FELISBERTO, R. **Teor de mercúrio em solos do Rio Grande do Sul**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FEPAM. FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. Portaria FEPAM nº 85/2014. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>>. Acesso em: 29 mai. 2016.

GIASSON, E.; TEDESCO, M.J. Classificação das terras e quantidades máximas de metais pesados a adicionar por lodo de esgoto. In: COSCIONE, A.R.; NOGUEIRA, T.A.R.; PIRES, A.M.M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 171-196.

HAMMER, Ø.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia electronica**, Los Angeles, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2001.

HOLZ, M. **Do mar ao deserto: a evolução do Rio Grande do Sul no tempo geológico**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 1999. 142 p.

INDA JUNIOR, A.V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito citrato - bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 6, p. 1139-1147, 2003.

INDA JUNIOR, A.V.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. Composição da fase sólida do solo. In: MEURER, E.J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 290 p.

IRMM. INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS. **Certified reference material BCR - 142 R**. 2007. Disponível em: <http://www.lgcstandards.com/medias/sys_master/pdfs/pdfs/ha6/hc4/9208111169566/BCR-142R-ST-WB-CERT-1515931-1-1-1.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2016.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 505 p.

LEMOS, R.C. et al. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife: Ministério da Agricultura/DNPA/DPP, 1973. 431 p. (Boletim Técnico, 30).

LISBOA, B.B. et al. Determinação do fósforo remanescente como método alternativo à textura na indicação da classe de disponibilidade de fósforo em três solos. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, Porto Alegre, v. 18, n. 1, p. 81-84, 2012.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removed from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAYS AND CLAY MINERAL CONFERENCE, 7., 1960, London. **Anais...** London: [s.n.], 1960.

MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P. Valores de referência de qualidade para elementos traço nos solos de Minas Gerais e Espírito Santo: os bastidores de uma experiência. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 1, p. 12-17, 2013.

MELO, E.E.C. et al. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

MELO JÚNIOR, G. **Argumentos em favor do percentil 90 na atual proposta de Resolução do CONAMA**. [S.l.]: Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/FE4582B1/CONAMA_11-12-2008-UFRN1.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2016.

MIELNICZUK, J.; LUDWICK, A.; BOHNEN, H. Métodos de análise do Laboratório de Análises de Solo. In: **Recomendações de adubo e calcário para os solos e culturas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1969. 39 p. (Boletim Técnico, 2).

PAYE, H.S. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 2041-2051, 2010.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; MELO, S.B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, n. 3, p. 1031-1041, 2012.

PILLAR, V.D. Multivariate exploratory analysis and randomization testing with MULTIV (software abstract). **Coenoses**, Gorizia, v. 12, n. 2-6, p. 145-148, 1997.

PORTO, M.D.M. **Levantamento da fertilidade e necessidade de fertilizantes e corretivos dos solos do Rio Grande do Sul**. 1970. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1970.

PRESTON, W. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 1028-1037, 2014.

QUADRO, M.S. **Crescimento de plantas e modificações de propriedades do solo após várias aplicações de resíduos de curtume e carbonífero**. 2008. 179 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RHEINHEIMER, D.S. et al. **Situação da fertilidade dos solos no Estado do Rio Grande do Sul**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2001. 41 p. (Boletim Técnico, 2).

RODRIGUES, A.M. et al. Technical criteria for soil disposal of tannery solid wastes. In: CONGRESS OF THE INTERNATIONAL UNION OF CHEMISTS AND TECHNICIANS OF THE LEATHER INDUSTRY, 12., 1993, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre: [s.n.], 1993.

ROGERI, D.A. **Uso do Índice P-remanescente como indicador do poder tampão de fósforo em solos**. 2013. 156 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SANTOS, S.N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2011.

SBCS/NRS. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO/NÚCLEO REGIONAL SUL - COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: SBCS/NRS, 2004. 400 p.

STRECK, E.V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. Porto Alegre: EMATER/RS, 2008. 222 p.

TEDESCO, M.J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim Técnico de Solos, 5).

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Method SW-846-3050b. Revision 2, December 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Mercury in solid or semisolid waste (Manual cold-vapor technique)**. Method 7471B. Revision 2, February 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7471b.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

VOLKWEISS, S.J. et al. Levantamento dos teores de nutrientes das plantas em solos do Rio Grande do Sul (Relato Preliminar). Relatório final 1981-1983. In: **Projeto:** Fontes de nutrientes para o aumento da produtividade agrícola. Porto Alegre: FINEP/UFRGS (Dep. Solos), 1984. v. 2. p. A/2/1-A2/60. (Sub-projeto 1, Anexo 2).

3.8 Appendices

Appendix 3.1. Wavelengths selected, detection limits (DL) and practical quantitation limits (PQL) by ICP - OES, for the USEPA 3050B method used

Element	λ nm	DL $\mu\text{g L}^{-1}$	PQL ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹
Cd	228.799	2.0	0.2
Co	228.613	4.0	0.4
Cr	267.706	4.0	0.4
Cu	327.390	6.0	0.6
Ni	231.599	4.0	0.4
Pb	220.349	20.0	2.0
V	290.878	2.0	0.2
Zn	206.198	20	2

⁽¹⁾ PQL = DL x dilution factor (DF). DF = 100.

Appendix 3.2. Semitotal metals contents in reference material of certificates soil BCR - 142 R ⁽¹⁾ determined by the USEPA 3050B method

Element	Determined ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	Total content		Aqua regia soluble content	
		Certificate mg kg ⁻¹	Recovered ⁽³⁾ %	Certificate mg kg ⁻¹	Recovered ⁽³⁾ %
Cd	0.43 ± 0.06	0.34 ± 0.04	127	0.25 ± 0,01	173
Co	12.06 ± 0.13	12.1 ± 0.7	100	-	-
Cr	68.45 ± 1.65	-	-	-	-
Cu	60.60 ± 1.1	69.7 ± 1.3	87	-	-
Ni	57.29 ± 0.74	64.5 ± 2.5	89	61.1 ± 1.5	94
Pb	22.81 ± 0.60	40.2 ± 1.9	57	25.7 ± 1.6	89
V	34.05 ± 0.71	-	-	-	-
Zn	83.76 ± 1.32	-	-	93.3 ± 2.7	90

⁽¹⁾ Certified reference material (IRMM, 2007); ⁽²⁾ Average (n = 3) ± standard deviation; ⁽³⁾ % R = (content recovered/content certificate) x 100.

Appendix 3.3. Spearman correlation coefficients (r_s) ⁽¹⁾ between soils attributes. Correlation coefficients > 0.65 are in bold

	Clay	Sand	pH (water)	H + Al	P-rem	Avail. P	Avail. K	Exch. Al	Exch. Ca	Exch. Mg	CEC	Ext. Cu	Ext. Zn	Exch. Mn	Exch. Na	Ext. S	Fe _d	Fe _o	Ext. B	Org. C
Clay																				
Sand	-0.91 *																			
pH (water)	-0.04	-0.01																		
H + Al	0.55 *	-0.55 *	-0.53 *																	
P-rem	-0.84 *	0.81 *	0.25 *	-0.72 *																
Avail. P	-0.35 *	0.23 *	0.02	-0.05	0.34 *															
Avail. K	0.33 *	-0.38 *	0.05	0.19 *	-0.22 *	0.30 *														
Exch. Al	0.18 *	-0.12 *	-0.74 *	0.63 *	-0.47 *	0.01	-0.05													
Exch. Ca	0.33 *	-0.43 *	0.52 *	-0.08 *	-0.08	0.20 *	0.45 *	-0.51 *												
Exch. Mg	0.48 *	-0.53 *	0.45 *	0.05 *	-0.24 *	0.10	0.50 *	-0.37 *	0.88 *											
CEC	0.64 *	-0.77 *	0.05	0.63 *	-0.65 *	0.16 *	0.51 *	0.14 *	0.53 *	0.59 *										
Ext. Cu	0.73 *	-0.68 *	0.15 *	0.28 *	-0.60 *	-0.34 *	0.19 *	-0.11	0.33 *	0.46 *	0.43 *									
Ext. Zn	0.27 *	-0.38 *	0.19 *	0.09	-0.20 *	0.32 *	0.55 *	-0.20 *	0.44 *	0.46 *	0.45 *	0.35 *								
Exch. Mn	0.40 *	-0.41 *	0.35 *	-0.13 *	-0.12	-0.22 *	0.24 *	-0.50 *	0.51 *	0.49 *	0.15 *	0.60 *	0.41 *							
Exch. Na	0.13 *	-0.30 *	0.02	0.25 *	-0.16 *	0.31 *	0.13 *	0.12	0.37 *	0.34 *	0.51 *	0.07	0.27 *	0.00						
Ext. S	0.43 *	-0.48 *	-0.14 *	0.23 *	-0.38 *	0.21 *	0.35 *	0.16 *	0.34 *	0.36 *	0.44 *	0.30 *	0.40 *	0.28 *	0.29 *					
Fe _d	0.83 *	-0.77 *	0.07	0.38 *	-0.77 *	-0.36 *	0.30 *	0.02	0.32 *	0.45 *	0.54 *	0.77 *	0.41 *	0.51 *	0.00	0.42 *				
Fe _o	0.60 *	-0.76 *	0.07	0.43 *	-0.60 *	0.05	0.36 *	0.03	0.55 *	0.59 *	0.78 *	0.52 *	0.52 *	0.35 *	0.59 *	0.44 *	0.55 *			
Ext. B	0.71 *	-0.76 *	0.07	0.40 *	-0.58 *	0.01	0.44 *	0.07 *	0.46 *	0.52 *	0.71 *	0.50 *	0.44 *	0.34 *	0.30 *	0.53 *	0.68 *	0.61 *		
Org. C	0.64 *	-0.75 *	-0.04	0.59 *	-0.67 *	0.13 *	0.46 *	0.24 *	0.40 *	0.52 *	0.87 *	0.42 *	0.49 *	0.16 *	0.46 *	0.46 *	0.57 *	0.77 *	0.72 *	

⁽¹⁾ *: significant correlation at a significance level of 5 % ($p < 0.05$).

Appendix 3.4. Spearman correlation coefficients (r_s) ⁽¹⁾ between metals. Correlation coefficients > 0.65 are in bold

	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	V	Zn
Cd									
Co	0.51 *								
Cr	0.54 *	0.79 *							
Cu	0.61 *	0.90 *	0.80 *						
Hg	0.22 *	0.51 *	0.45 *	0.53 *					
Ni	0.52 *	0.89 *	0.91 *	0.89 *	0.50 *				
Pb	0.62 *	0.78 *	0.63 *	0.80 *	0.46 *	0.67 *			
V	0.63 *	0.90 *	0.85 *	0.95 *	0.48 *	0.89 *	0.80 *		
Zn	0.66 *	0.90 *	0.78 *	0.94 *	0.52 *	0.87 *	0.82 *	0.92 *	

⁽¹⁾ *: significant correlation at a significance level of 5 % ($p < 0.05$).

Appendix 3.5. Quality Reference Values (QRVs), in the percentiles 75 and 90, by soils groups, of the natural metals contents in soils of the Rio Grande do Sul State (Brazil) (Althaus et al., 2013)

Metal	Percentile 75					Percentile 90				
	Soils groups ⁽¹⁾					Soils groups ⁽¹⁾				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	----- mg kg ⁻¹ -----									
Cd	0.48	0.32	0.32	0.32	0.27	0.59	0.40	0.38	0.42	0.36
Co	49	6	6	4	14	75	13	8	7	29
Cr	64	19	20	16	25	94	40	25	21	27
Cu	165	7	9	7	19	203	9	13	11	37
Hg	0.06	< 0.03	0.04	< 0.03	0.07	0.07	0.03	0.04	< 0.03	0.10
Ni	37	6	8	4	7	47	12	10	7	11
Pb	30	15	17	13	22	36	18	19	16	27
V	473	39	39	45	113	567	48	56	76	177
Zn	102	27	29	19	29	120	31	31	29	33

⁽¹⁾ Soils groups according to Table 3.1.

Appendix 3.6. CONAMA (420/2009) Resolution guidelines for prevention and investigation values for the metals determined in this study

Metal	Prevention value (PV)	Investigation value (IV)		
		Agricultural	Residential	Industrial
		----- mg kg ⁻¹ -----		
Cd	1.3	3	8	20
Co	25	35	65	90
Cr	75	150	300	400
Cu	60	200	400	600
Hg	0.5	12	36	70
Ni	30	70	100	130
Pb	72	180	300	900
V	-	-	-	1,000
Zn	300	450	1,000	2,000

4. CAPÍTULO III - CULTIVO DE PLANTAS EM SOLOS COM ADIÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS DE ALGUNS METAIS PESADOS

Plants grown in soils with addition of inorganic salts of some heavy metals

4.1 Resumo

No Rio Grande do Sul (Brasil) podem ser encontrados muitos solos com alto teor de argila ($> 400 \text{ g kg}^{-1}$ de argila), principalmente nas áreas de planície alta, muito utilizadas para o cultivo de grãos. Desde que a disposição no solo de resíduos (urbanos e industriais) tornou-se uma prática comum, objetivando a avaliação dos efeitos da adição de metais pesados em solos com diferentes teores de argila e em plantas, um experimento de microparcels com a aplicação de metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, na forma de sais solúveis, vem sendo conduzido na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, tendo iniciado em 1995. Após 18 anos de pousio em área aberta, os metais foram reaplicados à metade das doses iniciais (valores de acordo com a norma do Estado). Foram utilizados dez solos com teor de argila variando de muito arenosos a muito argilosos; soja e trigo foram cultivados e colhidos a parte aérea e grãos. Observou-se que a matéria seca dos grãos de soja (primeira cultivo) diminuiu na aplicação de maior dose de metais em solos arenosos. A matéria seca da parte aérea e a produção de grãos dos dois cultivos de trigo seguintes não foram afetadas pela aplicação dos metais. Os teores dos metais na parte aérea das plantas de soja e de trigo, em geral, aumentaram conforme as doses aplicadas, atingido teores tóxicos nos tratamentos com a maior dose de Zn. A translocação dos metais da parte aérea da planta para os grãos foi, em média, alta a muito alta para Cu, Ni e Zn, baixa para Cd e Cr e muito baixa para Pb. A absorção de metais pelas plantas diminuiu em mais de 90 % para Pb, 71 %, em média, para Cd e Zn e 42 %, em média, para Cr, Cu e Ni em plantas cultivadas em solos com alto teor de argila ($> 400 \text{ g kg}^{-1}$ de argila).

Palavras-chave: teor de argila, resíduos, contaminação, soja, trigo.

4.2 Abstract

In the Rio Grande do Sul State (Brazil) many soils with high clay content ($> 400 \text{ g kg}^{-1}$ clay) can be found, mainly in the high plains areas, much used for grain crops cultivation. Since the soil disposal of residues (urban and

industrial) is becoming a common practice, aiming the evaluation of the addition effects of heavy metals in soils with different clay contents and in plants, a microplot experiment with the application of heavy metals Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn as soluble salts is being conducted at the Federal University of the Rio Grande do Sul facilities, starting in 1995. After 18 years fallow in an open area, the metals were reapplied at half the initial rates (amounts according to the state rule). Ten soils with clay contents ranging from very sandy to heavy clay were used; soybeans and wheat were grown and harvested dry matter and grain. It was observed that the soybeans grain (first crop) decreased at the higher metal rate application on sandy soils. Dry matter and grain production of the following two wheat crops weren't affect by the metal application. The metals contents on the soybeans and wheat, in general, increased according to the applied rates, reaching toxic levels in all the treatments at the Zn highest application rate. Metal transfer from the plant dry matter to the grains was on average high to very high for Cu, Ni and Zn, low for Cd and Cr and very low for Pb. Metal absorption by plants decreased by more than 90 % for Pb, 71 % as average for Cd and Zn and 42 % as average for Cr, Cu and Ni, on plants grown on high clay contents soils ($> 400 \text{ g kg}^{-1}$ clay).

Keywords: clay content, residues, contamination, soybeans, wheat.

4.3 Introdução

Nas últimas décadas, ocorreu uma grande expansão urbana e industrial. Em decorrência disso, acentua-se a preocupação quanto à contaminação do solo e das águas por compostos xenobióticos e metais, principalmente, devido à geração de resíduos consequente dessa expansão.

O solo apresenta grande capacidade de decompor ou inativar materiais potencialmente prejudiciais ao ambiente, por processos físico-químicos e microbiológicos, impedindo que compostos poluentes alcancem as águas subterrâneas ou sejam absorvidos pelas plantas (Costa et al., 2010).

O solo, portanto, pode ser uma alternativa para a destinação final de resíduos com potencial poluente (Quadro, 2008; Scolmeister, 1999). Porém, aplicações em grandes quantidades destes resíduos contendo metais podem provocar toxidez aos microrganismos do solo e às plantas (Quadro, 2008). Embora alguns solos apresentem uma grande capacidade de retenção de metais, se a capacidade for ultrapassada, os metais presentes no meio tanto podem ser lixiviados, colocando em risco a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, como entrar na cadeia alimentar dos organismos vivos (Costa, 2005).

O descarte de resíduos no solo deve ser feito considerando características do resíduo e do solo, bem como o histórico de uso da área (Quadro, 2008). Deve-se também considerar e avaliar, no caso de sistemas

agrícolas, as espécies e o destino de plantas cultivadas no solo utilizado para descarte de resíduos, além da biodisponibilidade de elementos, como os metais, para as plantas (Costa, 2005).

Considerando o que foi exposto anteriormente, este estudo teve como objetivo a avaliação dos efeitos da adição de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em solos com diferentes teores de argila e em plantas cultivadas (soja e trigo), determinando-se o rendimento em matéria seca e os teores de metais nas plantas (parte aérea e grãos) e os teores de metais nos solos e sua correlação com os atributos dos solos.

4.4 Material e Métodos

O presente trabalho é a continuação de um experimento de longa duração conduzido em vasos de PVC, com drenagem livre, a céu aberto, na Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), iniciado em 1994 (Missio, 1996) e continuado em 1996 (Scolmeister, 1999) e 2003 (Costa, 2005), visando estudar alguns aspectos da aplicação de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), na forma de sais, em 10 solos do Estado do Rio Grande do Sul (RS). As atividades executadas anteriormente e no presente trabalho serão apresentadas a seguir.

4.4.1 Solos utilizados

Foram utilizados 10 solos com diferentes características físico-químicas, coletados em 1994 (Missio, 1996) na camada superficial (zero a 20 cm de profundidade), em campo nativo, sem prévia atividade antrópica (pastagem ou floresta).

Os solos foram secos à sombra, tamisados com peneiras de 4 mm de separação de malhas, homogeneizados e amostrados para análise (Missio, 1996), no Laboratório de Análise de Solos do Departamento de Solos (UFRGS), utilizando-se a metodologia analítica sumarizada na Tabela 3.2 do Capítulo II, descrita por Tedesco et al. (1995).

Conforme Missio (1996), os solos foram separados em três grupos de acordo com os teores de argila, sendo: grupo I, com três solos apresentando teores menores que 200 g kg⁻¹; grupo II, com cinco solos de teores entre 200 e 400 g kg⁻¹, e; grupo III, com dois solos contendo teores

maiores que 400 g kg^{-1} . Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios da caracterização inicial, determinada por Missio (1996), por grupos de solos, bem como a classificação individual dos mesmos, conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013), e as respectivas Unidades de Mapeamento - U.M. (Lemos et al., 1973). A caracterização inicial e individual para cada solo pode ser verificada em Missio (1996).

Tabela 4.1. Classificação ⁽¹⁾ e médias dos valores da caracterização inicial dos solos, agrupados conforme o teor de argila (Missio, 1996)

Determinação	Grupo ⁽²⁾		
	I	II	III
Argila (g kg^{-1})	113	306	500
pH (em água 1:1)	4,7	4,8	4,4
CTC ($\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}$)	2,4	3,4	6,1
Fe (amorfo) (g kg^{-1})	0,23	0,39	1,01
Mat. Org. (g kg^{-1})	19	36	57
Metais ⁽³⁾ :			
Cd (g kg^{-1})	0,16	0,42	1,22
Cr (g kg^{-1})	6,1	21,3	20,2
Cu (g kg^{-1})	1,5	24,5	68,0
Ni (g kg^{-1})	9,6	38,2	42,0
Pb (g kg^{-1})	6,0	26,9	38,5
Zn (g kg^{-1})	8,9	43,8	75,5

⁽¹⁾ Grupo I: PVA_{d1} - Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico arênico (u. m. Itapuã); PVd₁ - Argissolo Vermelho Distrófico arênico (u. m. Bom Retiro); SGe - Planossolo Hidromórfico Eutrófico arênico (u. m. Vacacaí).

Grupo II: PVd₂ - Argissolo Vermelho Distrófico típico (u. m. São Jerônimo); PVA_{d2} - Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (u. m. Camaquã); LVdf₁ - Latossolo Vermelho Distrófico nitossólico (u. m. Estação); CHa₁ - Cambissolo Húmico Alumínico típico (u. m. Farroupilha); LVd - Latossolo Distrófico típico (u. m. Passo Fundo).

Grupo III: CHa₂ - Cambissolo Húmico Alumínico típico (u. m. Bom Jesus); LVdf₂ - Latossolo Vermelho Distrófico típico (u. m. Durox), conforme EMBRAPA/CNPS (1999).

⁽²⁾ Conforme os teores de argila: Grupo I, com teores $< 200 \text{ g kg}^{-1}$; Grupo II, com teores entre 200 e 400 g kg^{-1} ; Grupo III, com teores $> 400 \text{ g kg}^{-1}$.

⁽³⁾ Teores semitotais, extraídos com HNO_3 concentrado.

4.4.2 Metais adicionados e tratamentos

Foram utilizados os metais Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, os quais foram adicionados ao solo, em 1994 (Missio, 1996), na forma de sais $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ZnO , respectivamente.

Conforme Missio (1996), foram estabelecidos três níveis de cada metal (tratamentos): uma testemunha (sem adição de metais), uma dose baixa e uma dose alta de cada metal. Foi também estabelecido que os níveis de adição de metais seriam variáveis com o teor médio de argila de cada grupo de solos. Assim sendo:

No grupo II (com teor de argila entre 200 e 400 g kg⁻¹) a dose alta foi a sugerida por Rodrigues et al. (1993). A dose baixa foi uma quarta parte da dose alta.

No grupo I (com teor médio de argila menor que 200 g kg⁻¹) as doses altas foram iguais à metade das utilizadas no grupo II e as doses baixas tiveram a adição de uma quarta parte da dose alta aplicada neste grupo de solos.

No grupo III (com teores médios de argila maiores que 400 g kg⁻¹) as doses altas foram o dobro das utilizadas no grupo II, e as doses baixas tiveram a adição de uma quarta parte da dose alta aplicada neste grupo de solos. As quantidades de metais adicionadas inicialmente (em 1994) e as adicionadas em 2009 são dadas na Tabela 4.2.

A adição de diferentes doses, em 1994 (Missio, 1996), possibilitou obter solos com diferentes teores totais de metais e testar vários extratores de metais do solo que poderiam se correlacionar com a absorção de metais por plantas e indicar eventuais solos contaminados, conforme estudado por Missio (1996) e posteriormente por Scolmeister (1999) e Costa (2005), neste experimento de longa duração.

Para evitar possíveis efeitos fitotóxicos por altos teores de sais ou interações negativas das doses altas dos metais aplicados conjuntamente, foi estabelecido, conforme Missio (1996), que as testemunhas para os metais Cd, Pb e Zn seriam no nível A; as testemunhas para os metais Cu, Ni e Cr seriam no nível C; e no nível B seriam aplicados todos os metais na dose baixa.

Dessa forma, as doses crescentes de aplicação dos metais Cd, Pb e Zn foram na sequência dos níveis (ou tratamentos) A, B e C, sendo a testemunha no nível A; as testemunhas para os metais Cu, Ni e Cr foram no nível C e as doses altas no nível A.

Conforme Missio (1996), foram utilizados vasos cilíndricos com 250 mm de diâmetro e 60 cm de altura, contendo um reservatório de lixiviado (8 L)

no fundo, uma camada intermediária de solo (16 L) sem adição de metais e insumos, e uma camada superficial (24 L) de solo, para adição de insumos e metais. A separação das camadas de solos foi feita com tela de PVC.

A correção da acidez e a adubação com fertilizante PK foi feita antes de cada ciclo dos cultivos, individualmente para cada solo, para obter valores de pH próximos a 6,0 e teores altos de P e K, adicionando-se N em cobertura, conforme as recomendações técnicas vigentes à época, para os cultivos.

Tabela 4.2. Quantidades adicionadas de metais por grupos de solos, em outubro de 1994 (1ª aplicação) e em dezembro de 2009 (2ª aplicação)

Nível	Metal	Grupo ⁽¹⁾		
		I	II	III
----- mg dm ⁻³ -----				
A	Cu	70 + 35 (105) ⁽²⁾	140 + 70 (210)	280 + 140 (420)
	Ni	17,5 + 8,75 (26,25)	35 + 17,5 (52,5)	70 + 35 (105)
	Cr	250 + 125 (375)	500 + 250 (750)	1.000 + 500 (1.500)
	Cd	0	0	0
	Pb	0	0	0
	Zn	0	0	0
	B	Cu	17,5 + 8,75 (26,25)	35 + 17,5 (52,5)
Ni		4,35 + 2,17 (6,52)	8,75 + 4,37 (13,12)	17,5 + 8,75 (26,25)
Cr		62,5 + 31,25 (93,75)	125 + 62,5 (187,5)	250 + 125 (375)
Cd		0,312 + 0,156 (0,468)	0,625 + 0,312 (0,937)	1,25 + 0,625 (1,875)
Pb		62,5	125	250
Zn		35 + 17,5 (52,5)	70 + 35 (105)	140 + 70 (210)
C		Cu	0	0
	Ni	0	0	0
	Cr	0	0	0
	Cd	1,25 + 0,62 (1,87)	2,5 + 1,25 (3,75)	5,0 + 2,5 (7,5)
	Pb	250	500	1000
	Zn	140 + 70 (210)	280 + 140 (420)	560 + 280 (840)

⁽¹⁾ Conforme classificação dada na Tabela 4.1. ⁽²⁾ As quantidades de metais adicionadas inicialmente, em outubro de 1994, por Missio (1996), estão indicadas pelo primeiro número; as quantidades adicionadas no presente trabalho, em dezembro de 2009, estão indicadas pelo segundo número na soma; e, as quantidades totais estão indicadas entre parênteses, nos três níveis de aplicação (tratamentos).

4.4.3 Cultivos em 1994/95

No segundo semestre de 1994, no estudo de Missio (1996), foram aplicados na camada superficial dos solos os metais e os devidos insumos, sendo os mesmos homogeneizados e umedecidos, e deixados em recipientes plásticos em incubação por 50 dias.

Em janeiro de 1995, os solos foram colocados nos respectivos vasos, e plantadas mudas de capim-pangola (*Digitaria decumbens*). Após o corte da parte aérea das plantas, foi semeado o trigo (*Triticum aestivum*), colhendo-se ao final a parte aérea (palha) e sementes, para quantificação e determinações de metais e nutrientes de plantas. Foram também coletadas amostras da camada superficial do solo para determinação de metais extraídos por ácido diluído (HCl 0,1 mol L⁻¹), agente complexante (DTPA), resina trocadora de íons e um bioteste (com plantas), além dos teores “totais” dos mesmos. Detalhes da metodologia utilizada e resultados obtidos foram apresentados por Missio (1996).

4.4.4 Cultivos em 1996

Após a devida fertilização do solo foram cultivados nos vasos, em 1996, conforme estudo de Scolmeister (1999), o milho, no período de verão, e o trigo, no inverno, colhendo-se a parte aérea do milho e a palha e sementes do trigo para quantificação do material seco e determinação de metais e nutrientes nas plantas.

Amostras de solo das camadas superficiais foram retiradas para determinações de nutrientes de plantas e de metais extraídos por vários métodos (apresentados no item 4.4.3 deste capítulo).

Os resultados obtidos foram apresentados por Scolmeister (1999).

4.4.5 Cultivos em 2003

Em janeiro de 2003, no estudo de Costa (2005), foram retiradas as camadas superficiais de seis solos (excluindo-se os PVAd₁, PVAd₂, SGe e PVd₂), sendo cada uma homogeneizada, separando-se duas frações (de aproximadamente oito litros cada uma), para a condução de um experimento em vasos, na casa de vegetação, com os cultivos de milho (verão) e aveia

(inverno). Uma fração com 800 g de solo foi reservada para análises químicas (de rotina), extração sequencial e especiação dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn.

Amostras coletadas da camada subsuperficial (por trado calador) foram utilizadas para estudar a mobilidade dos metais para a camada inferior.

As espécies dos metais em solução (íons livres e ligados a complexos orgânicos e inorgânicos) foram relacionadas com a mobilidade dos mesmos no perfil do solo.

Nas duas subamostras (8 litros cada) foram feitos um cultivo de milho (de 6.02.2003 a 25.04.2003) e uma de aveia (de 19.05.2003 a 7.08.2003), após a correção da acidez e fertilização, conforme as recomendações técnicas. Nutrientes e metais foram determinados nas amostras da parte aérea das plantas. Os metais no solo foram determinados em extrações sequenciais, estando presentes nas frações mais disponíveis para as plantas (solúvel, trocável e orgânica) e na fração residual. Informações detalhadas dos cultivos, metodologia utilizada e resultados obtidos foram apresentados por Costa (2005).

4.4.6 Cultivos a partir de 2009

Em 2009, no presente estudo, em continuidade ao experimento de longa duração, foram reaplicados os metais Cd, Cr, Cu, Ni e Zn na camada superficial dos solos e conduzidos um cultivo de soja, no primeiro semestre de 2010 e dois cultivos de trigo (1º e 2º cultivos de trigo nos segundos semestres de 2010 e 2012, respectivamente), cuja metodologia adotada é apresentada a seguir.

No segundo semestre de 2009, as unidades experimentais foram recompostas, juntando-se ao solo remanescente das camadas superficiais de cada solo as frações que haviam sido utilizadas para o experimento em casa de vegetação, conduzido em 2003, sendo a seguir homogeneizados e amostrados para análises químicas (de rotina) (Apêndice 4.1).

Tendo em vista que os volumes iniciais dos solos tinham sido alterados, foi determinado o volume total de cada solo da camada superficial para ser utilizado no cálculo dos insumos agrícolas e metais a ser aplicados para a continuação do experimento (Apêndice 4.2).

As camadas subsuperficiais foram também retiradas, homogeneizadas e quantificadas.

Foi decidido, portanto, dividir o solo de cada camada em duas partes, para obter duas repetições, em vasos menores (200 mm de diâmetro por 40-45 cm de altura) com drenagem livre, para cultivos a céu aberto.

Em 17.12.2009 foi feita a correção do pH da camada superficial dos solos para 6,0 com adição de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (3:1 - PRNT 100). Foram também adicionados P_2O_5 e K_2O para atingir teores altos no solo (Apêndice 4.2) e boro (4 kg ha^{-1} de B).

Em 18.12.2009 foram também aplicados os metais Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em doses correspondentes à metade das aplicadas em 1994, nas quantidades especificadas na Tabela 4.2 e utilizando-se os sais conforme apresentados no Apêndice 4.3. Não foi feita a reaplicação de Pb por ter sido aplicada inicialmente uma quantidade muito alta, em relação às legislações de outros países (Tabela 2.2, apresentada no Capítulo I).

4.4.6.1 Cultivo da soja

Em 5.01.2010 foi semeada a soja (cultivar FUNDACEP), mantendo-se os vasos a céu aberto, com irrigação eventual com água potável, à medida das necessidades do cultivo. Para o cultivo da soja, a qual não foi incoludada, foi feita a adubação nitrogenada, na forma de uréia em solução, em três frações: 30 kg ha^{-1} de N na semeadura, 50 kg ha^{-1} de N aos 15 dias após a semeadura e 50 kg ha^{-1} de N a 30 dias após a semeadura.

Antes da colheita das vagens foram coletadas folhas (limbo foliar e pecíolo) maduras para análise. As vagens foram colhidas no mês de maio de 2010. As folhas e os grãos da soja foram secos em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para a quantificação da matéria seca, sendo após moídos, com moinho de facas, para a determinação de alguns nutrientes (P, K, Ca e Mg) e metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). A quantificação da matéria seca foi feita apenas para os grãos de soja, uma vez que houve perda de folhas durante a coleta. As análises de nutrientes e metais foram efetuadas no extrato de $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). A quantificação dos teores dos elementos nos extratos foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES / Perkin-Elmer Optima 7300 DV).

4.4.6.2 Primeiro cultivo do trigo

No segundo semestre de 2010 foi conduzido o primeiro cultivo do trigo, que foi semeado (15 sementes de trigo/vaso) em 20.08.2010, observando-se a emergência das plântulas em 26.08.2010. O desbaste foi feito em 01.09.2010, deixando-se 6 plantas/vaso. A irrigação, com água potável, para as plantas mantidas em vasos a céu aberto, foi feita à medida das necessidades hídricas das mesmas. Foi feita a adubação com os nutrientes que apresentaram baixos teores no solo.

A colheita do trigo foi feita em 10.12.2010, separando-se os grãos das demais partes aéreas (folhas + caule + espigas sem grãos). Os materiais foram secos em estufa a 60 °C para a quantificação da matéria seca, sendo após moídos para a determinação de nutrientes e metais. As análises foram efetuadas de maneira similar às da soja, não tendo sido feita a determinação de nutrientes e metais nos grãos de trigo, devido sua perda no armazenamento causada por roedores.

4.4.6.3 Segundo cultivo do trigo

No segundo semestre de 2012, após um período de pousio desde a colheita do primeiro cultivo do trigo, foi feito o segundo cultivo de trigo, semeando-se 10 sementes/vaso em 26.06.2012 e observando-se a emergência das plântulas em 04.07.2012. O desbaste foi feito em 09.07.2012, deixando-se três plantas/vaso. A irrigação, com água potável, para as plantas mantidas em vasos a céu aberto foi feita à medida das necessidades hídricas das mesmas. Foi feita a adubação com K_2O , na forma de KCl, e com N, na forma de uréia, ambos parcelados em três doses, nas mesmas quantidades aplicadas no cultivo anterior.

A colheita da parte aérea do trigo foi feita em 10.11.2012. Não foi feita a separação dos grãos das demais partes aéreas da planta, uma vez que a produção de grãos foi prejudicada devido ao excesso de precipitação e fortes ventos e à presença de doenças, como a giberela. Também observou-se que o desenvolvimento das plantas de trigo em uma das repetições dos tratamentos 1 e 4 foi prejudicado desde o início da emergência. A parte aérea (folhas + caule + espigas) foi seca em estufa a 60 °C para a quantificação da matéria

seca. Após, a mesma foi moída em moinho para a determinação de nutrientes e metais. As determinações foram efetuadas de maneira similar às da soja.

Ao final deste cultivo foram coletadas amostras de solo, utilizando-se trado calador, para a determinação dos atributos químicos e de teores semitotais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn dos solos (da camada superficial), no extrato de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$, conforme o método 3050B, indicado pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) (USEPA, 1996a). A quantificação dos teores dos elementos nos extratos foi feita por ICP - OES.

4.4.7 Análise estatística

Os valores obtidos na quantificação da matéria seca das folhas e dos grãos de soja, da matéria seca da parte aérea e dos grãos de trigo (primeiro e segundo cultivos), os teores de metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) na matéria seca destes materiais e nos solos (teores semitotais de todos os metais estudados e teores extraíveis de Cu e Zn), amostrados após o segundo cultivo do trigo, foram comparados individualmente entre solos e entre níveis de metais no mesmo grupo de solo utilizando-se a análise fatorial de variância e o teste de Tukey ao nível de significância de 5 % de probabilidade ($p < 0,05$), pelo software Assistat, versão 7.7 beta (Silva, 2016).

Foram feitas análises de correlação linear simples de Pearson (r) entre os teores de metais e os atributos da camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o segundo cultivo de trigo. A significância estatística foi testada utilizando-se o teste t-Student, a um nível de significância de 5 % de probabilidade ($p < 0,05$). Os cálculos foram feitos utilizando-se o software Paleontological Statistics (PAST), versão 3.06 (Hammer et al., 2001).

4.5 Resultados e Discussão

4.5.1 Rendimento de matéria seca dos cultivos

Na Tabela 4.3 são apresentadas as médias das quantidades de matéria seca produzida pelos grãos de soja, pela parte aérea e grãos do trigo (1º cultivo) e pela parte aérea do trigo (2º cultivo), nos diferentes grupos de solos e para os níveis de metais adicionados (níveis A, B e C).

Tabela 4.3. Médias das quantidades de matéria seca produzida pelos grãos de soja, pela parte aérea e grãos do trigo (1º cultivo) e pela parte aérea do trigo (2º cultivo) por grupos de solos. Médias de duas repetições por tratamento

Cultivo	Grupos de solos ⁽¹⁾	Nível	Parte aérea / Tratamentos				Grãos / Tratamentos			
			A	B	C	Média	A	B	C	Média
----- g vaso ⁻¹ -----										
Soja	I	- ⁽²⁾	-	-	-	-	38 aA*	37 aA*	18 bB*	31
	II	-	-	-	-	-	44 aA*	45 aA*	43 aA*	44
	III	-	-	-	-	-	49 aA*	33 aB*	29 bB*	37
	Média	-	-	-	-	-	44	38	30	37
Trigo (1º cultivo)	I	17 bB ⁽³⁾	23 bA*	24 cA	21	13 bA	17 bA	16 bA	15	
	II	29 aA	30 aA	31 bA	30	22 aA	21 abA	20 abA	21	
	III	31 aB	33 aB	38 aA	34	27 aA	23 aA	25 aA	25	
	Média	26	29	31	28	21	20	20	20	
Trigo (2º cultivo)	I	14 aB	21 abA	19 bAB	18	- ⁽⁴⁾	-	-	-	
	II	17 aA	16 bA	20 bA	18	-	-	-	-	
	III	17 aB	24 aAB	28 aA	23	-	-	-	-	
	Média	16	20	22	20	-	-	-	-	

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ A quantificação da matéria seca da soja foi feita apenas para os grãos, uma vez que houve perda de folhas durante a coleta. ⁽³⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula entre grupos de solos e médias seguidas pela mesma letra maiúscula entre níveis de metais no mesmo grupo de solos não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). * com interação significativa pela análise fatorial entre grupos de solos e níveis de metais (p < 0,05). ⁽⁴⁾ A quantificação da matéria seca do trigo (2º cultivo) foi feita apenas para a parte aérea das plantas, uma vez que a produção de grãos foi prejudicada.

Os valores individuais (médias das duas repetições) de matéria seca para cada solo e a respectiva análise estatística das comparações entre as médias são apresentados nos Apêndices 4.4, 4.5 e 4.6.

Não foi observada diferença estatística na matéria seca produzida pelos grãos de soja entre os grupos de solos para os níveis de metais A (nível A: testemunha para Cd, Pb e Zn e dose alta para Cu, Ni e Cr) e B (nível B: dose baixa para todos metais). Entretanto, foi observado decréscimo do rendimento de grãos de soja nos níveis de metais de A para C (nível C: dose alta para Cd, Pb e Zn e testemunha para Cu, Ni e Cr) para os grupos de solos I e III (Tabela 4.3).

Entre os solos, o menor rendimento de grãos de soja foi observado para o solo PVAd₁ (do grupo de solos I) (Apêndice 4.4), no nível de metais C, o qual apresenta baixos teores de argila e de matéria orgânica (50 g kg⁻¹ e 5,0 g kg⁻¹, respectivamente) (Missio, 1996). Neste solo pode ter ocorrido toxidez de Cd, sendo determinado o teor de 5,8 mg kg⁻¹ nos grãos de soja (Apêndice 4.7), valor este 12 vezes maior que o limite superior da faixa de tolerância em plantas conforme Kabata-Pendias (2011) (0,5 mg kg⁻¹ - Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I). As folhas da soja (com 19,1 mg kg⁻¹ de Cd), ainda mais, apresentaram teores de Cd 38 vezes maiores que este limite.

Os grãos de trigo (1^o cultivo), diferente do observado para os grãos de soja, não apresentaram, com significância estatística, redução de produtividade nos níveis de metais de A para C, onde houve a adição crescente de Cd, Pb e Zn e decrescente de Cu, Ni e Cr (Tabela 4.3). O trigo também não apresentou decréscimo do rendimento de matéria seca da parte aérea dos dois cultivos (1^o e 2^o cultivos), nos níveis A, B e C de adição dos metais, mesmo as plantas apresentando teores de Cd maiores que 0,5 mg kg⁻¹ na matéria seca (Apêndices 4.8 e 4.9); os teores deste metal, entretanto, apresentaram valores menores que 5 mg kg⁻¹ (limite inferior da faixa excessivo/tóxico para as plantas conforme Kabata-Pendias (2011) - Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I).

Os rendimentos médios de matéria seca da parte aérea do trigo do segundo cultivo foram menores que os obtidos no primeiro cultivo (Tabela 4.3). Isto pode ter sido devido às condições climáticas desfavoráveis que ocorreram no período de crescimento do cultivo (de julho a novembro de 2012).

É oportuno ressaltar a grande produtividade dos cultivos em vasos, em comparação com a obtida a campo, considerando-se, por exemplo, a coleta de 49 g vaso⁻¹ de matéria seca de grãos da soja no tratamento A do grupo III de solos, com área do vaso de 0,031 m², o que equivaleria a 15.806 kg ha⁻¹. Para o trigo (1º cultivo), com a coleta média de 20 g vaso⁻¹ de grãos (obtida em vários tratamentos nos grupos dos solos II e III) (Tabela 4.3), a produtividade seria de 6.452 kg ha⁻¹. Este fato pode ser devido à maior insolação e ao melhor suprimento de água do que normalmente ocorre em condições de campo.

4.5.2 Teores dos metais nos grãos e na parte aérea dos cultivos

Os teores médios dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn são apresentados nas Figuras 4.1 a 4.12, por grupos de solos, nos cultivos da soja e do trigo. Os teores individuais (por solo) de metais são apresentados nos Apêndices 4.7 (para folhas e grãos de soja), 4.8 (para a parte aérea do trigo - 1º cultivo) e 4.9 (para a parte aérea do trigo - 2º cultivo).

Os teores de alguns nutrientes na matéria seca das folhas e dos grãos de soja, da parte aérea do trigo (1º cultivo) e da parte aérea do trigo (2º cultivo) são apresentados nos Apêndices 4.10, 4.11 e 4.12, respectivamente.

Neste item serão apresentados e discutidos os valores médios por grupos de solos, conforme as quantidades totais dos metais adicionados nos diferentes tratamentos (níveis A, B e C), para cada metal. Serão utilizados nesta parte da discussão os valores apresentados na Tabela 2.1 (apresentada no Capítulo I) na faixa de suficiente/normal (Kabata-Pendias, 2011). Caso necessário, será feita também referência às faixas de excessivo/tóxico, na mesma tabela.

No item 4.5.3 será apresentada uma avaliação conjunta de vários fatores importantes a considerar no estabelecimento de normas para aplicação no solo de resíduos contendo os metais em estudo.

4.5.2.1 Cádmio nas plantas

Os teores de Cd nas folhas e nos grãos de soja aumentaram conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos, porém, em geral, não apresentaram variação estatisticamente significativa entre os grupos de solos (Figura 4.1; Apêndice 4.7).

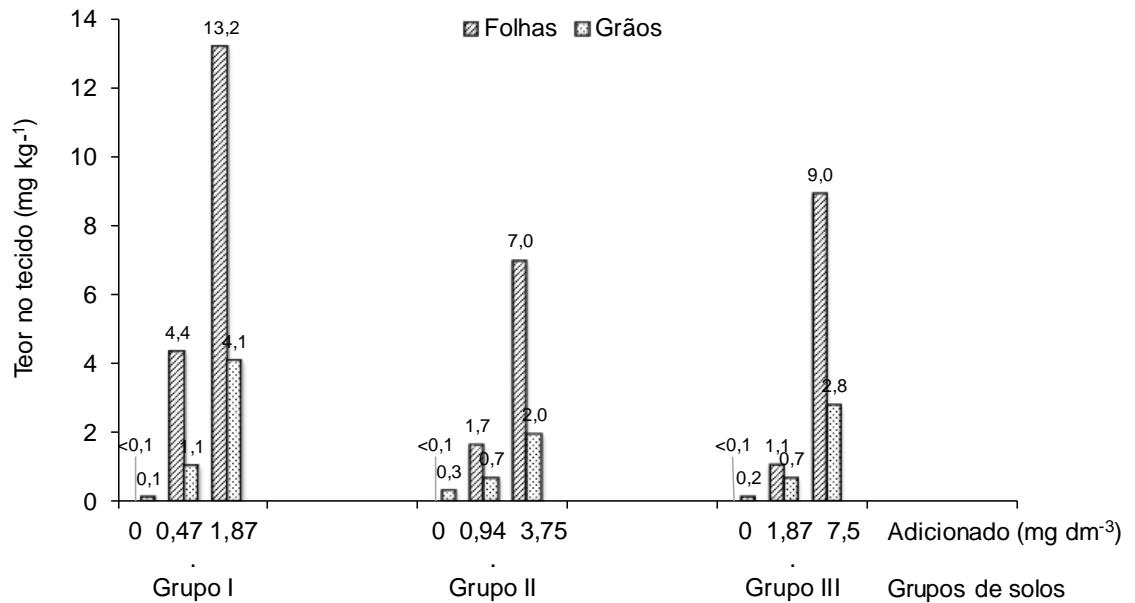


Figura 4.1. Teores de Cd nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

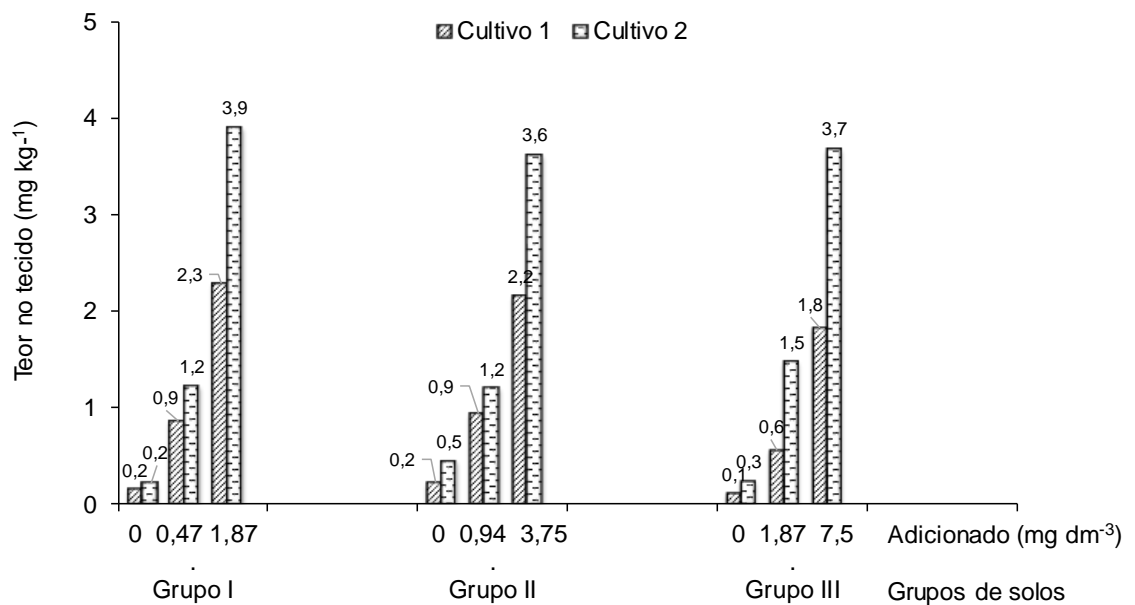


Figura 4.2. Teores de Cd nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

Os teores de Cd nas plantas de soja, comparando-se individualmente cada grupo de solos, foram maiores nas folhas do que nos grãos, com exceção dos tratamentos testemunha (Figura 4.1; Apêndice 4.7).

Os teores de Cd nas folhas e nos grãos de soja nos tratamentos em que este elemento foi adicionado aos solos foram maiores que os valores considerados normais (0,05 - 0,2 mg kg⁻¹) conforme Kabata-Pendias (2011)

(Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I), porém menores que os valores considerados tóxicos (5 - 30 mg kg⁻¹), com exceção para as folhas da soja nos tratamentos com a maior adição de metais, onde foram determinados valores de até 13,2 mg kg⁻¹ de Cd nos solos do grupo de solos I (arenosos). Nos tratamentos sem adição de Cd (tratamento testemunha), os teores situaram-se na faixa de valores considerados normais para os grãos; nas folhas da soja os teores de Cd foram menores que o limite de quantificação (< 0,1 mg kg⁻¹).

Os teores de Cd nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo aumentaram conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos, porém, em geral, não apresentaram variação estatisticamente significativa entre os grupos de solos (Figura 4.2; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Cd na planta inteira do trigo (2^o cultivo), comparando-se individualmente cada grupo de solos, foram, em sua maioria, maiores que os teores determinados nas folhas do trigo (1^o cultivo), mostrando a maior disponibilização no solo deste elemento para as plantas ao longo do tempo (Figura 4.2; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Cd nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) nos tratamentos em que este elemento foi adicionado aos solos foram maiores que os valores considerados normais, porém menores que os valores considerados tóxicos. Nos tratamentos sem adição de Cd, os teores, em geral, situaram-se na faixa de valores considerados normais.

4.5.2.2 Cromo nas plantas

Os teores de Cr nas folhas e nos grãos de soja não apresentaram uma tendência crescente ou decrescente de variação com as doses aplicadas, não apresentando diferença estatística, para a maioria dos casos, entre as doses aplicadas para um mesmo grupo de solos (Figura 4.3; Apêndice 4.7). Entre os grupos de solos, em geral, também não houve uma variação estatisticamente significativa para os teores de Cr nas folhas e nos grãos de soja (Figura 4.3; Apêndice 4.7).

Os teores de Cr nos grãos de soja foram menores que os teores determinados nas folhas mostrando haver menor translocação de Cr para os grãos (Figura 4.3; Apêndice 4.7).

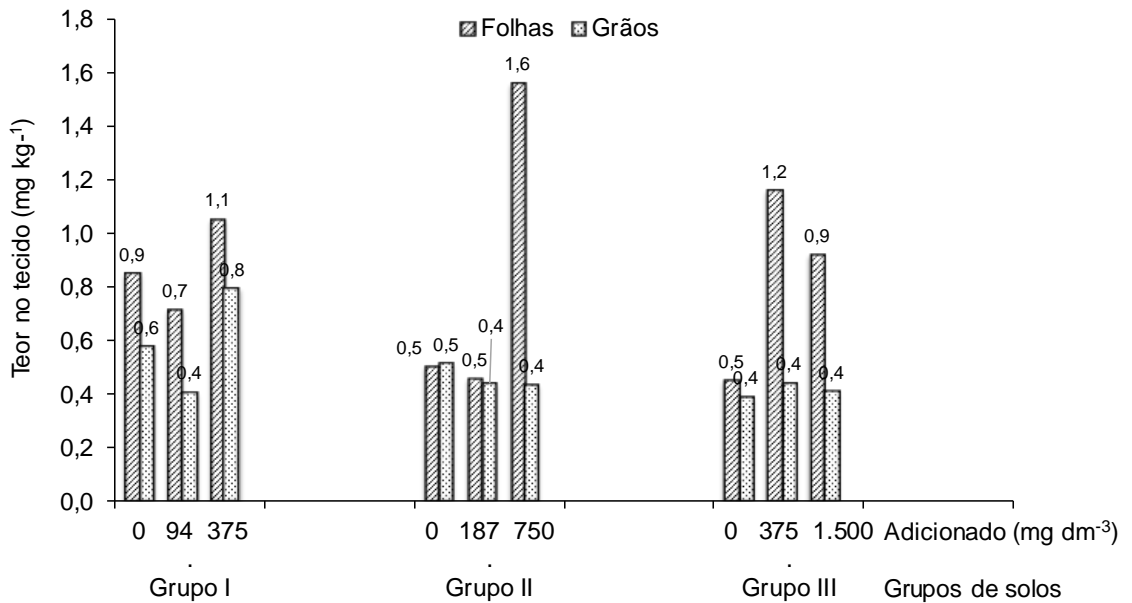


Figura 4.3. Teores de Cr nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

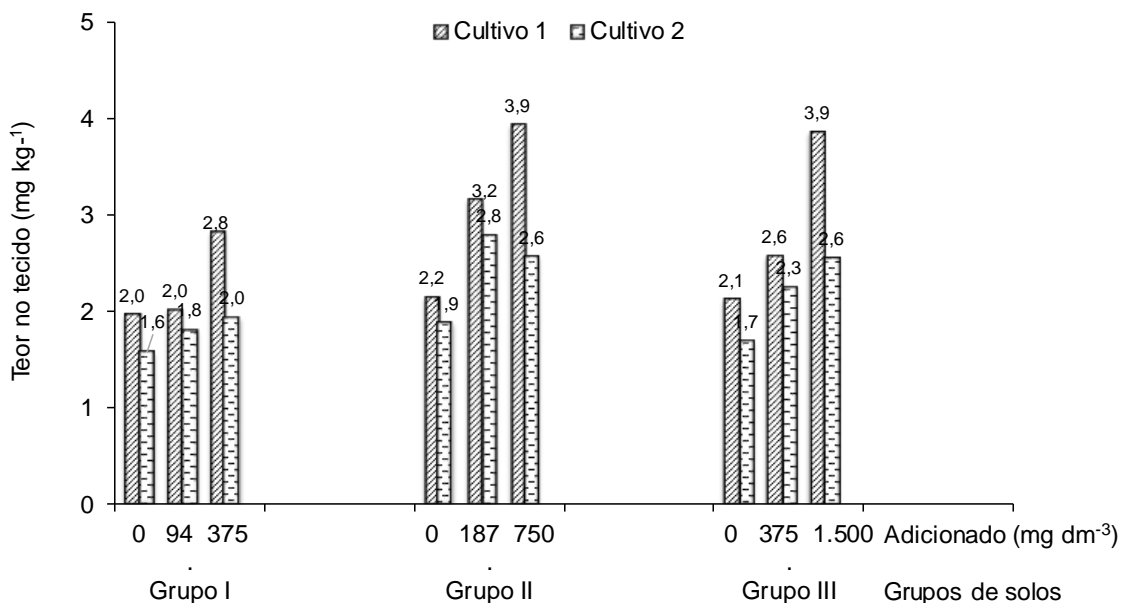


Figura 4.4. Teores de Cr nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

Os teores de Cr nas folhas de soja, em geral, foram maiores que os valores considerados normais (0,1 - 0,5 mg kg⁻¹) porém, menores que os valores considerados tóxicos (5 - 30 mg kg⁻¹), conforme Kabata-Pendias (2011) (Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I). Nos grãos de soja, em geral, os teores de Cr situaram-se na faixa de valores considerados normais.

Os teores de Cr nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo, em sua maioria, aumentaram conforme as doses aplicadas, nos três

grupos de solos, porém, em geral, não apresentaram variação estatisticamente significativa entre os grupos de solos (Figura 4.4; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Cr na planta inteira (2^o cultivo) do trigo, comparando-se individualmente cada grupo de solos, foram menores que os teores nas folhas do trigo (1^o cultivo) (Figura 4.4; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Cr nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) em todos os tratamentos foram maiores que os valores considerados normais, porém menores que os valores considerados tóxicos.

Deve-se ressaltar, entretanto, que neste trabalho foi adicionado Cr na forma de sal inorgânico ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) na forma trivalente (III), forma que, em geral, ocorre com a adição de resíduos orgânicos, conforme apresentado em resultados de campo relatados no item 2.6.1.2 (Capítulo I). No caso da adição de resíduos industriais ou de cinzas do tratamento de lodos de esgoto por incineração pode ocorrer a presença de Cr na forma hexavalente (VI), muito tóxico no ambiente, conforme discutido no item 2.6.2 (Capítulo I).

4.5.2.3 Cobre nas plantas

Os teores de Cu nas folhas e nos grãos de soja, em geral, não apresentaram uma tendência crescente ou decrescente definida de variação com as doses aplicadas. Nos solos arenosos, em geral, foram determinados maiores teores de Cu nas folhas e nos grãos de soja em comparação aos solos mais argilosos dos grupos II e III (Figura 4.5; Apêndice 4.7). O Cu apresenta alta adsorção em solos argilosos, ficando menos disponível para a absorção pelas plantas.

Os teores de Cu nos grãos de soja, comparando-se individualmente cada grupo de solos, foram, em sua maioria, maiores que os teores determinados nas folhas, mostrando a translocação deste metal nas plantas das folhas para os grãos (Figura 4.5; Apêndice 4.7).

Os teores de Cu nas folhas de soja, em geral, foram menores que os valores considerados normais (5 - 30 mg kg⁻¹) conforme Kabata-Pendias (2011) (Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I). Nos grãos de soja, em geral, os teores de Cu situaram-se na faixa de valores considerados normais, assim como também foram menores que os valores considerados tóxicos (20 - 100 mg kg⁻¹).

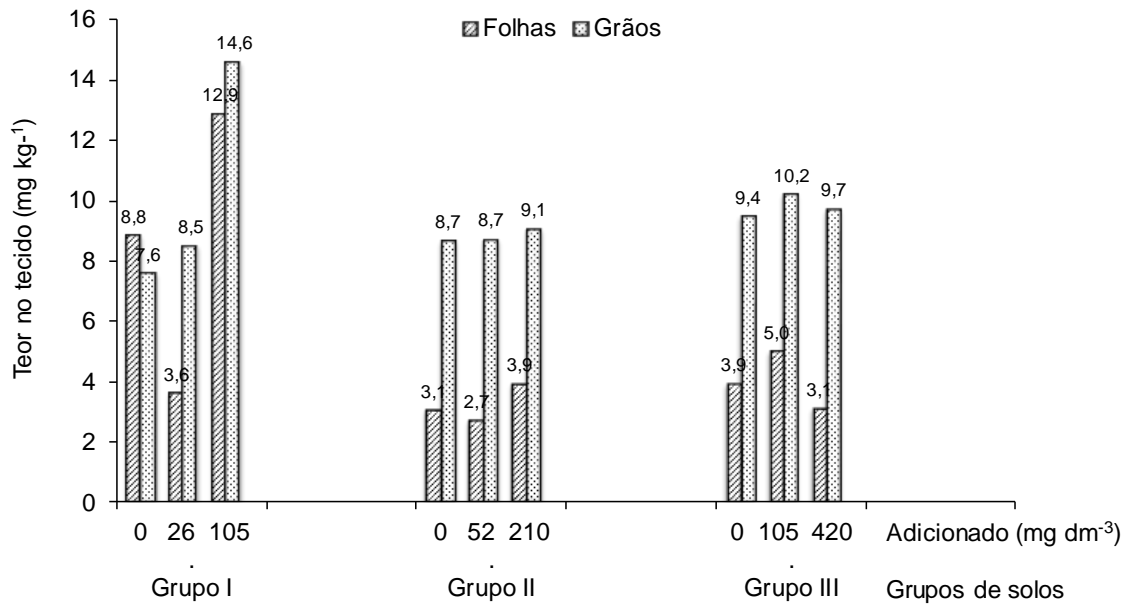


Figura 4.5. Teores de Cu nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

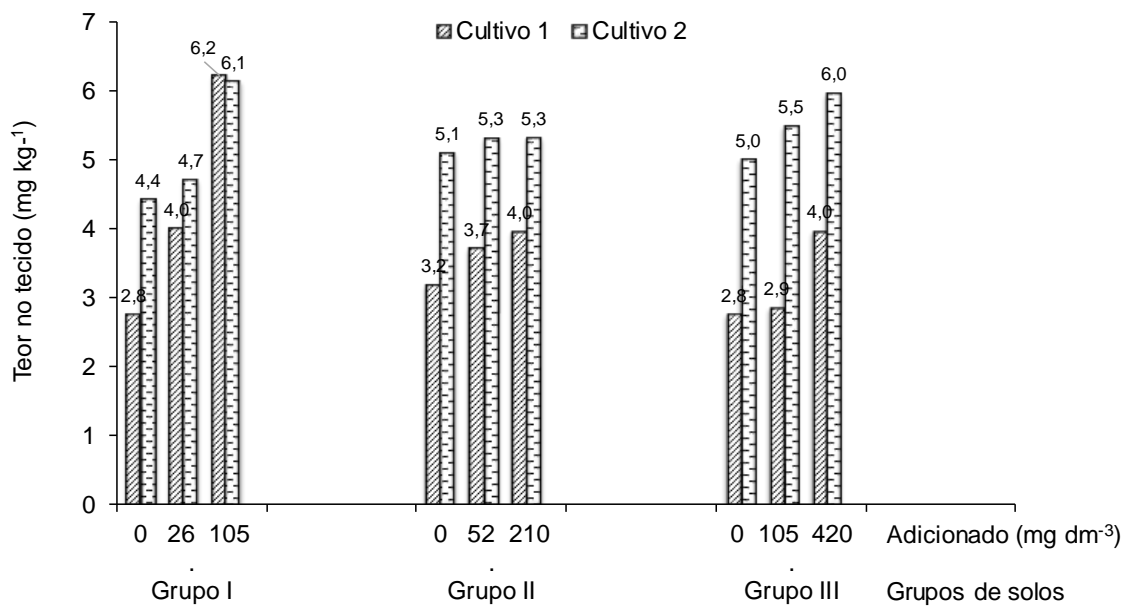


Figura 4.6. Teores de Cu nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

Os teores de Cu nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo, em sua maioria, não apresentaram variação estatisticamente significativa conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos. Entre os grupos de solos o mesmo foi observado (Figura 4.6; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Cu nos cultivos de trigo foram maiores na planta inteira do trigo (2º cultivo) do que nas folhas (1º cultivo) (Figura 4.6; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Cu nas folhas (1º cultivo) do trigo, em geral, foram menores que os valores considerados normais. Na planta inteira (2º cultivo) do trigo, em geral, os teores de Cu situaram-se na faixa de valores considerados normais, assim como também foram menores que os valores considerados tóxicos.

4.5.2.4 Níquel nas plantas

Os teores de Ni nas folhas e nos grãos de soja aumentaram conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos, porém, em geral, não apresentaram variação estatisticamente significativa entre os grupos de solos (Figura 4.7; Apêndice 4.7).

Os teores de Ni nos grãos de soja, comparando-se individualmente cada grupo de solos, foram maiores que os teores determinados nas folhas, mostrando a translocação deste metal na planta das folhas para os grãos (Figura 4.7; Apêndice 4.7).

Os teores de Ni nas folhas de soja situaram-se na faixa de valores considerados normais (0,1 - 5 mg kg⁻¹) conforme Kabata-Pendias (2011) (Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I), assim como também foram menores que os valores considerados tóxicos (10 - 100 mg kg⁻¹). Nos grãos de soja, em geral, os teores de Ni foram maiores que os valores considerados normais, assim como também, em geral, foram maiores que o limite inferior da faixa de valores considerados tóxicos.

Os teores de Ni nas folhas (1º cultivo) e na planta inteira (2º cultivo) do trigo, em sua maioria, aumentaram conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos, porém, em geral, não apresentaram variação estatisticamente significativa entre os grupos de solos (Figura 4.8; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Ni nas plantas de trigo, em sua maioria, foram maiores na planta inteira do trigo (2º cultivo) do que nas folhas do trigo (1º cultivo), com exceção para os tratamentos testemunha, sem adição de Ni (Figura 4.8; Apêndices 4.8 e 4.9).

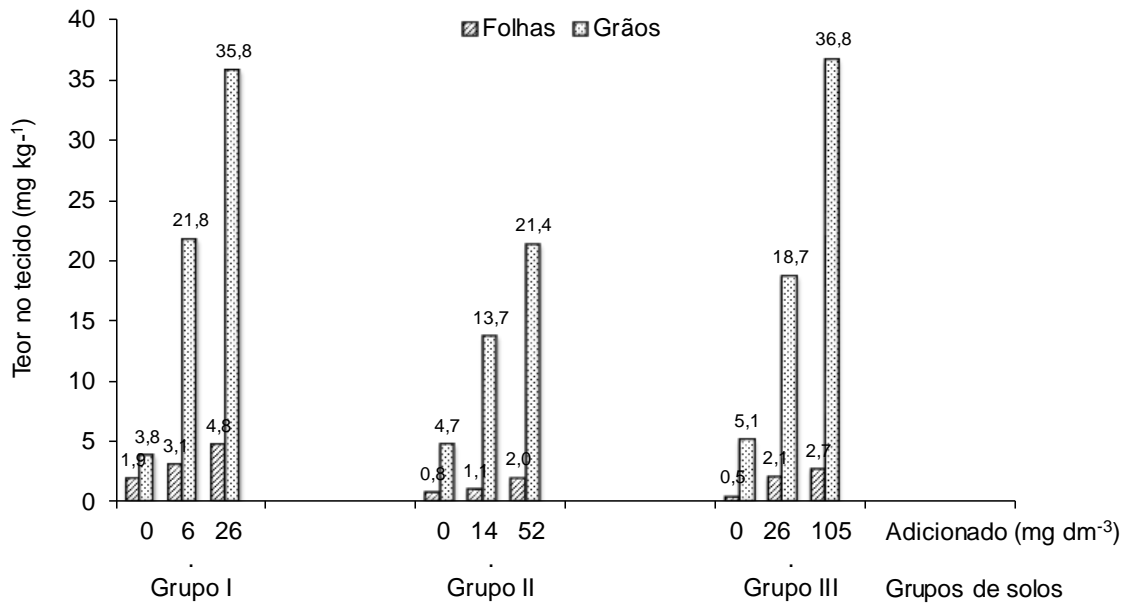


Figura 4.7. Teores de Ni nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

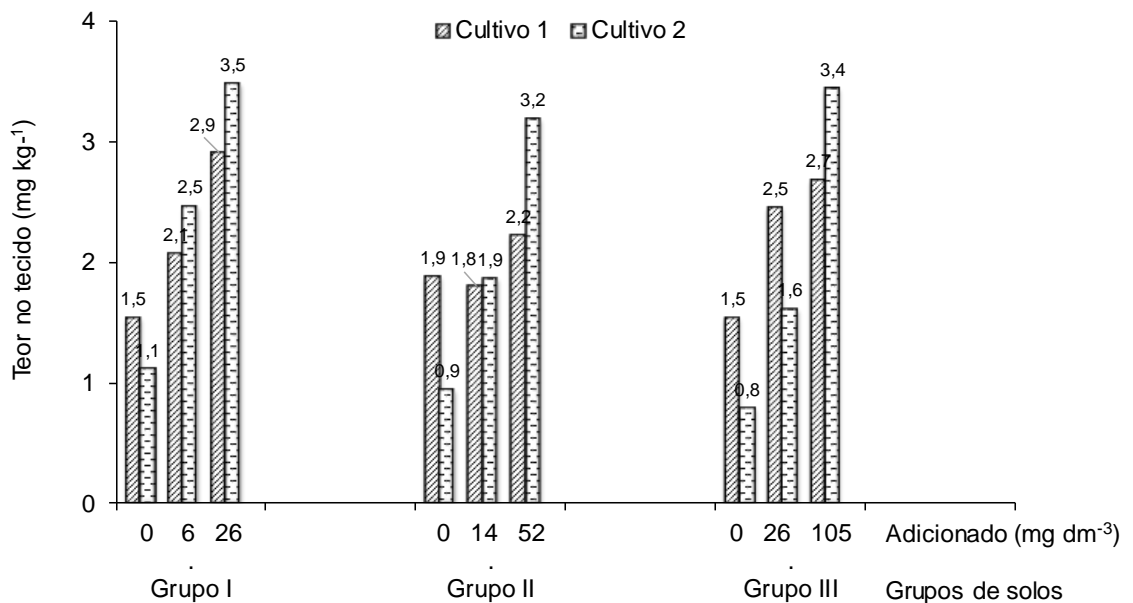


Figura 4.8. Teores de Ni nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

Os teores de Ni nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) em todos os tratamentos situaram-se na faixa de valores considerados normais.

4.5.2.5 Chumbo nas plantas

Os teores de Pb nas folhas de soja apresentaram aumento estatisticamente significativo conforme as doses aplicadas, nos três grupos de

solos. Comparando-se os grupos de solos, os teores de Pb nas folhas de soja foram menores nos solos mais argilosos.

Os teores de Pb nas plantas de soja foram maiores nas folhas do que nos grãos, porém, nestes os teores situaram-se abaixo do limite de quantificação ($< 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 4.9; Apêndice 4.7).

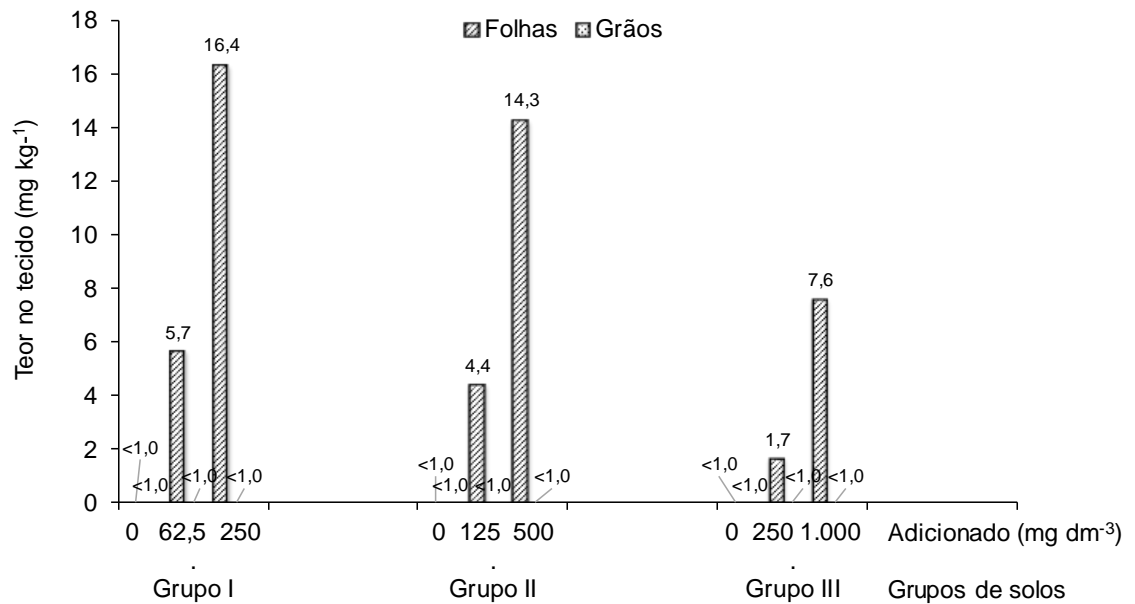


Figura 4.9. Teores de Pb nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

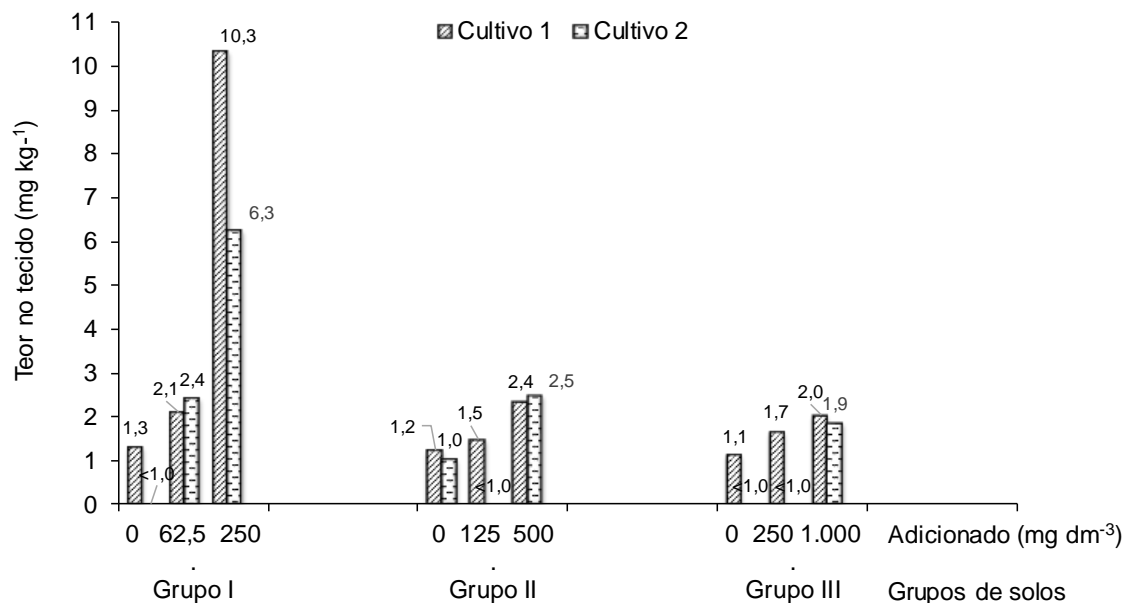


Figura 4.10. Teores de Pb nas folhas (1º cultivo) e na planta inteira (2º cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

Os teores de Pb nas folhas de soja nos tratamentos em que este elemento foi adicionado aos solos situaram-se na faixa de valores considerados normais (5 - 10 mg kg⁻¹), conforme Kabata-Pendias (2011) (Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I), ou próximos dessa faixa, sendo também menores que os valores considerados tóxicos (30 - 300 mg kg⁻¹). Nos tratamentos sem adição de Pb (tratamento testemunha) e para os grãos os teores situaram-se abaixo do limite de quantificação (< 1,0 mg kg⁻¹).

Os teores de Pb nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo, em sua maioria, apresentaram aumento estatisticamente significativo conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos. Solos arenosos (grupo de solos I), em geral, apresentaram maiores teores de Pb em comparação aos solos mais argilosos dos grupos II e III (Figura 4.10; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Pb nas plantas de trigo, em sua maioria, foram maiores nas folhas do trigo (1^o cultivo) em comparação aos teores de Pb determinados na planta inteira (2^o cultivo) do trigo, sendo que alguns destes situaram-se abaixo do limite de quantificação (< 1,0 mg kg⁻¹) (Figura 4.10; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Pb nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo), em geral, foram menores que os valores considerados normais, com exceção do tratamento com a maior adição de Pb do grupo de solos I (arenosos), em que os teores situaram-se na faixa de valores considerados normais.

4.5.2.6 Zinco nas plantas

Os teores de Zn nas folhas e nos grãos de soja apresentaram aumento estatisticamente significativo conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos. Solos arenosos (grupo de solos I) apresentaram maiores teores de Zn em comparação aos solos mais argilosos dos grupos II e III (Figura 4.11; Apêndice 4.7).

Os teores de Zn nos grãos de soja, comparando-se individualmente cada grupo de solos, foram menores que os teores determinados nas folhas, com exceção para os tratamentos testemunha, sem adição de Zn, mostrando haver menor translocação de Zn para os grãos (Figura 4.11; Apêndice 4.7).

Os teores de Zn nas folhas e nos grãos de soja apresentaram variação de teores dentro ou próximo da faixa de valores considerados normais

(27 - 150 mg kg⁻¹), conforme Kabata-Pendias (2011) (Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I), com exceção para os teores de Zn nas folhas de soja nos tratamentos em que este elemento foi adicionado aos solos na maior dose, onde os teores foram até mesmo maiores que os valores considerados tóxicos (100 - 400 mg kg⁻¹).

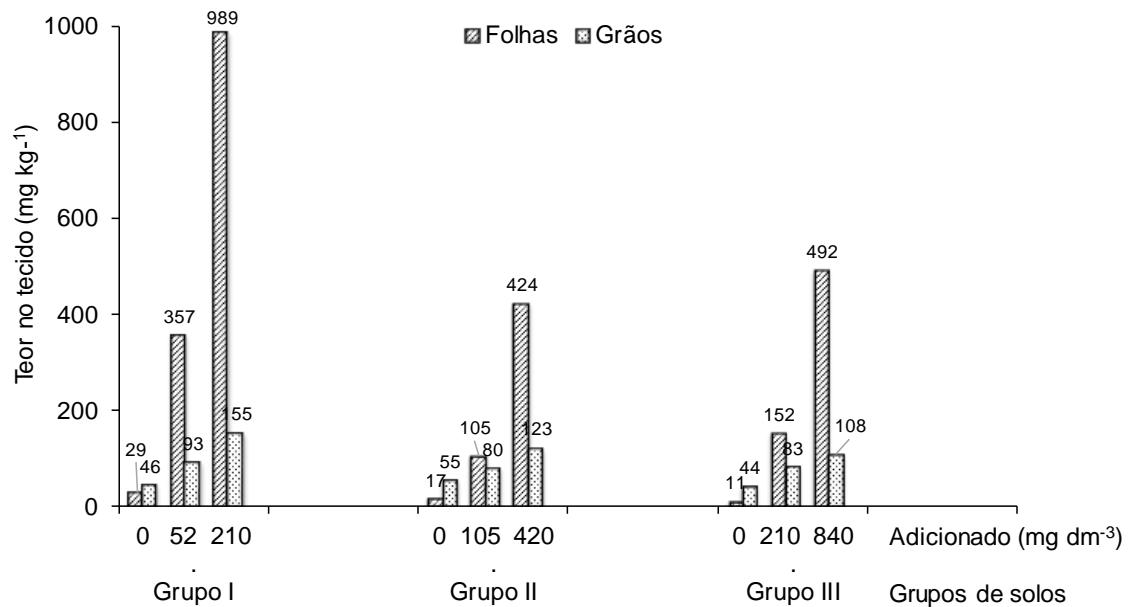


Figura 4.11. Teores de Zn nas folhas e nos grãos de soja em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

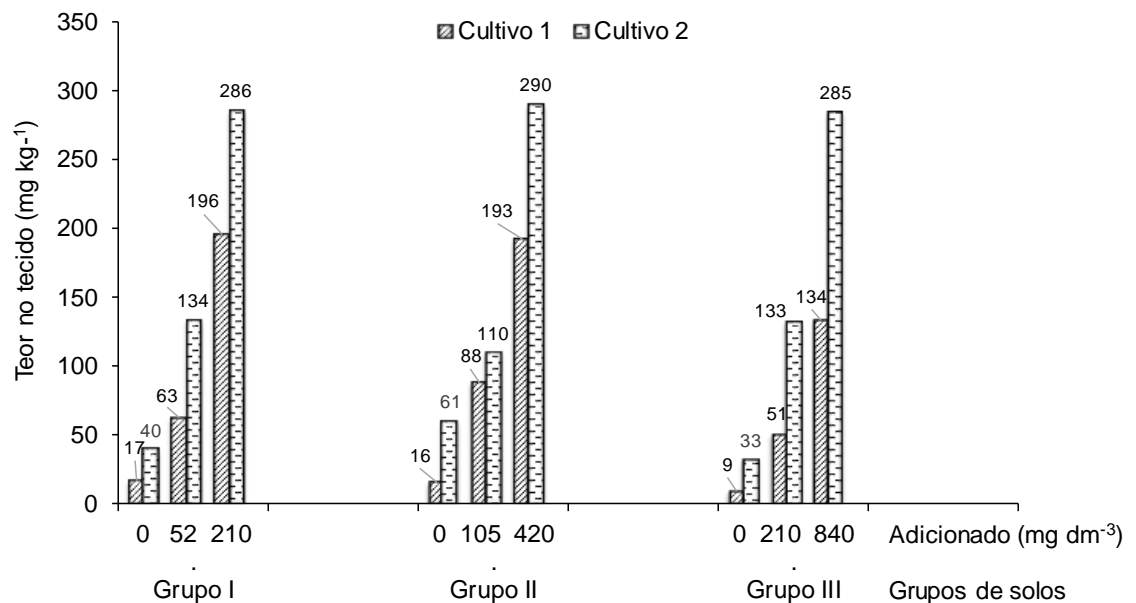


Figura 4.12. Teores de Zn nas folhas (1^o cultivo) e na planta inteira (2^o cultivo) do trigo em função dos grupos de solos e das doses de metal adicionadas.

Os teores de Zn nas folhas (1º cultivo) e na planta inteira (2º cultivo) do trigo aumentaram conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos, porém não apresentaram variação estatisticamente significativa entre os grupos de solos (Figura 4.12; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Zn nas plantas de trigo foram maiores na planta inteira do trigo (2º cultivo) do que nas folhas do trigo (1º cultivo) (Figura 4.12; Apêndices 4.8 e 4.9).

Os teores de Zn nas folhas (1º cultivo) e na planta inteira (2º cultivo) nos tratamentos sem adição deste elemento (testemunha) e nos tratamentos com dose baixa de metais situaram-se dentro ou próximo da faixa de valores considerados normais. Nos tratamentos em que o Zn foi adicionado aos solos na dose alta, os teores foram maiores que os valores considerados normais e situaram-se na faixa de valores considerados tóxicos.

4.5.2.7 Considerações gerais referentes aos teores dos metais nas plantas

Resumidamente, no cultivo da soja e nos cultivos do trigo, com exceção para Cr no cultivo da soja e Cu no cultivo da soja e nos cultivos do trigo, os teores dos metais (Cd, Ni, Pb e Zn) no tecido das plantas, em geral, apresentaram aumento estatisticamente significativo conforme as doses aplicadas, nos três grupos de solos. Esse mesmo comportamento de aumento dos teores de metais conforme as doses aplicadas também foi observado, em geral, em avaliações anteriores feitas nos mesmos solos deste estudo com adição de metais por Missio (1996) com os cultivos de pangola e trigo, Scolmeister (1999) com trigo e milho, e Costa (2005) com milho e aveia preta.

Comparando-se individualmente cada grupo de solos, os teores de metais Cd, Cr, Pb e Zn nas plantas de soja foram, em geral, maiores nas folhas e os de Cu e Ni maiores nos grãos. Observou-se, portanto, a translocação destes últimos nas plantas das folhas para os grãos. Missio (1996) em cultivo de trigo determinou maiores teores destes metais (Cd, Cr, Cu e Pb) nas folhas do que nos grãos, à exceção do Ni que não apresentou uma tendência bem definida e do Zn que apresentou maiores teores nos grãos. Scolmeister (1999) em cultivo de trigo determinou maiores teores de Cd, Cr e Pb nas folhas e maiores teores de Cu, Ni e Zn nos grãos.

Em geral, os teores dos metais no tecido das plantas de soja e de trigo (1^o e 2^o cultivos) não apresentaram variação estatisticamente significativa entre os grupos de solos, tendo em vista que as doses aplicadas aumentaram conforme o teor de argila dos solos, nivelando então os teores de metais absorvidos pelas plantas. Esse mesmo comportamento também foi observado, em geral, nas avaliações anteriores, com diversas espécies de plantas (Missio, 1996; Scolmeister, 1999; Costa, 2005).

Os valores dos teores de metais nas plantas determinados neste estudo foram semelhantes aos determinados por Missio (1996) com os cultivos de pangola e trigo, por Scolmeister (1999) com os cultivos de trigo e milho e por Costa (2005) com os cultivos de milho e aveia preta, variando de valores menores a maiores que os valores considerados normais (situando-se muito deles na faixa de valores considerados normais), conforme Kabata-Pendias (2011) (Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I), porém, em geral, não maiores que os valores considerados tóxicos. Com exceção para Cd nas folhas de soja nos tratamentos com a maior dose deste elemento, Ni nos grãos de soja nos tratamentos com a menor e maior dose deste elemento e Zn na parte aérea das plantas (folhas, grãos, planta inteira) dos três cultivos nos tratamentos com a maior dose, e alguns casos com a menor dose, deste elemento, onde os teores destes elementos atingiram valores considerados tóxicos conforme Kabata-Pendias (2011) (Tabela 2.1, apresentada no Capítulo I).

4.5.3 Análise conjunta dos teores de metais nos tecidos das plantas

Nas rotas possíveis de contaminação (USEPA, 1992, 1993) (apresentadas no item 2.6.2 do Capítulo I) que envolvem a ingestão de vegetais (parte aérea ou grãos) por humanos ou animais, é importante conhecer os teores de nutrientes/metals dos mesmos para a avaliação das frações a ser transferidas nos diferentes elos da cadeia alimentar. Devem ser, portanto, conhecidas as faixas de teores adequadas para o crescimento das plantas. Os manuais de recomendação de corretivos de solo e fertilizantes de plantas utilizados na prática agrônômica geralmente apresentam estas informações por cultivos ou espécies de plantas, como, por exemplo, as recomendações utilizadas nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SBCS/NRS, 2016).

Em algumas situações, entretanto, podem ser encontrados locais com altos teores de contaminantes minerais ou orgânicos, como, por exemplo, áreas com depósitos de rejeitos de mineração, lixões, descarte de resíduos industriais, águas de lavagem de fábricas de produtos químicos, lavagem de automóveis, etc. Algumas atividades agrícolas, como o controle continuado de moléstias fúngicas em videiras utilizando-se calda bordalesa, podem provocar o aumento de teores do Cu nos solos, até atingir limites tóxicos para algumas espécies de plantas (Mantovani, 2009).

A determinação destes contaminantes, em geral metais, é então necessária para o estabelecimento dos teores dos mesmos que sejam prejudiciais às plantas e/ou que tornem impróprio seu consumo. São, portanto, elaboradas tabelas com faixas de teores de metais em plantas contendo valores considerados normais (em solos não contaminados) e faixas de teores determinados em solos contaminados, correspondendo aos valores excessivos/tóxicos, como apresentado na Tabela 2.1 do Capítulo I, proposta por Kabata-Pendias (2011), muito utilizados nesta área. Dados toxicológicos de metais são também apresentados por Kabata-Pendias e Mukherjee (2007).

Os valores máximo e mínimo entre estas duas faixas (suficiente/normal e excessivo/tóxico) podem ser bem diferentes, como, por exemplo, ocorre com o Cd (com a diferença entre 0,2 e 5 mg kg⁻¹) no tecido de plantas, ocorrendo, portanto, um intervalo de incerteza, não significando necessariamente a presença de plantas contaminadas.

Nos casos dos metais Cu e Zn, o contrário pode ser observado: os limites inferiores da faixa excessivo/tóxico são menores que os valores dos limites superiores da faixa suficiente/normal. Cu e Zn são metais essenciais para o crescimento das plantas e seus teores podem ser variáveis, dependendo da espécie vegetal, principalmente o Zn, que apresenta baixa toxidez às plantas e animais.

Kabata-Pendias (2011) apresenta também uma faixa de teores de tolerância em plantas, conforme apresentado na Tabela 2.1 do Capítulo I, que podem ocorrer em solos classificados como não contaminados.

A seleção dos valores de trabalho depende de outros fatores como: tipo de resíduo a ser descartado, tipo de solo utilizado, plantas a ser cultivadas, enterrio do resíduo, características do lençol freático, grau de restrição

ambiental adotado pelos técnicos que elaboram as normas/legislações e outros.

Para o trabalho desenvolvido neste item foram adotados os valores do limite superior da faixa de tolerância em plantas e os valores do limite superior da faixa suficiente/normal para Cu e Zn, sendo então (em mg kg⁻¹) nas plantas: 0,5 para Cd; 2 para Cr; 30 para Cu; 10 para Ni; 10 para Pb e 150 para Zn.

Na análise conjunta dos teores de metais, as plantas (soja e trigo) foram avaliadas e quantificadas em três fatores:

1) Absorção do metal aplicado no solo e presente na parte aérea das plantas (resposta das plantas à adição do metal no solo);

2) Transferência do metal da parte aérea para os grãos; e,

3) Atenuação da absorção do metal por atributos do solo, principalmente os teores de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro.

Estes fatores serão detalhados a seguir e os resultados obtidos a partir da análise conjunta dos teores de metais nas plantas serão apresentados na Tabela 4.4.

4.5.3.1 Absorção dos metais pelas raízes e sua presença na parte aérea das plantas

A absorção dos metais e o teor no tecido das plantas foram medidos pelo teor total nos grãos e no caule/folhas das plantas (soja trigo), o que indica a resposta à adição dos mesmos no solo, nas doses baixa (nível B para todos metais) e alta (nível A para Cu, Ni e Cr e nível C para Cd, Pb e Zn).

Foram utilizados três níveis de interpretação:

Alta: quando os teores determinados nas plantas foram em todos os tratamentos (grupo de solos/quantidade do metal adicionado) superiores aos limites anteriormente especificados, em cada cultivo. Para o trigo foram

utilizados os teores médios determinados nos dois cultivos (1º e 2º cultivos), especificados no Apêndice 4.13;

Média: quando os teores determinados nas plantas foram em alguns tratamentos (grupo de solos/quantidade do metal adicionado) superiores aos limites anteriormente especificados, em cada cultivo;

Baixa: quando os teores determinados nas plantas foram em todos os tratamentos (grupo de solos/quantidade do metal adicionado) inferiores aos limites anteriormente especificados, em cada cultivo.

Pode-se observar na Tabela 4.4 que a presença nas plantas é alta para Cd e Zn nos dois cultivos, soja e trigo, sendo esta uma indicação que as quantidades médias aplicadas foram excessivas; o mesmo também foi observado para Ni no cultivo da soja.

Absorções médias foram observadas para Pb na soja e Cr no trigo, enquanto que nos outros casos a absorção/presença nas plantas dos metais aplicados foi baixa.

4.5.3.2 Transferência dos metais da parte aérea das plantas para os grãos

A transferência dos metais da parte aérea para as partes comestíveis, como os grãos, é importante para a avaliação de risco para animais/humanos. As espécies de plantas apresentam diferentes mecanismos que controlam esta passagem; quanto menor a transferência de metal, menor será o risco nos elos subsequentes da cadeia.

Para os cálculos foi atribuído o valor de 100 para o teor na planta (folhas na soja e parte aérea (folhas e caule) no trigo). Assim, valores de 100 % indicam igual teor do metal tanto na planta como nos grãos. Valores maiores que 100 indicam haver maior teor do metal nos grãos, ou transferência muito alta para os grãos, e maior risco. Valores menores que 100 indicam que o metal passa muito pouco para os grãos, e menor risco.

Como não se dispõe de valores analíticos para grãos de trigo, foram utilizados os teores médios dos trabalhos conduzidos por Missio (1996) e por Scolmeister (1999) com essa espécie, apresentados no Apêndice 4.13.

Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.4. Pode-se observar que o cultivo da soja não transloca Pb para os grãos, mas transloca quantidades muito altas de Cu e Ni.

Nas médias dos dois cultivos (soja e trigo), observa-se baixas translocações de Cd e Cr, e alta translocação de Zn.

A translocação de metais para partes comestíveis das plantas é utilizada nas normas/legislações de descarte de resíduos no solo, com a finalidade de restringir as quantidades máximas a aplicar em cultivos para o consumo. Estas restrições são mais severas para os cultivos de bulbos ou tubérculos, hortaliças e cultivos de grãos, sendo, entretanto, menos restritivas para áreas florestadas, parques ou cultivo de cana-de-açúcar (para produção de álcool).

Embora o Cd seja pouco translocado para os grãos, apresenta-se, entretanto, um maior risco de contaminação do ambiente devido à sua mobilidade no solo e grande solubilidade em água (Costa, 2005), principalmente em regiões que utilizam o lençol freático para abastecimento doméstico ou animal.

4.5.3.3 Atenuação da absorção do metal por atributos do solo

É do conhecimento corrente na área de Química do Solo a capacidade de alguns componentes do solo em fixar ou inativar (por sorção) alguns metais, formando compostos de alta estabilidade, impedindo sua absorção pelas raízes das plantas. Estes componentes da fase sólida do solo podem ser de natureza mineral, como argila e/ou óxidos, ou por radicais da matéria orgânica.

É esperado, portanto, que solos argilosos possam inativar facilmente em maior quantidade os metais dissolvidos na solução do solo. Justifica-se, portanto, a premissa de que em solos argilosos podem ser descartadas maiores quantidades de resíduos contendo metais, com menor risco de degradação ambiental.

Tabela 4.4. Interpretação dos fatores da análise conjunta dos teores de metais nas plantas a considerar para o estabelecimento de quantidades de metais que podem ser adicionados no solo por resíduos

Metal	1) Absorção dos metais adicionados no solo e sua presença na parte aérea das plantas		2) Translocação dos metais para os grãos			3) Atenuação da absorção do metal por atributos do solo		
	Soja	Trigo	Soja	Trigo	Média	Soja	Trigo	Média
Cd	Alta ^(1a)	Alta ^(1a)	B (34) ^(2a)	B (13)	B (23)	87 ^(3a)	68	78
Cr	Baixa ^(1b)	Média ^(1c)	M (58)	MB (8)	B (33)	17	65	41
Cu	Baixa ^(1b)	Baixa ^(1b)	MA (213)	A (69)	MA (141)	46	32	39
Ni	Alta ^(1d)	Baixa ^(1b)	MA (936)	A (97)	MA (516)	52	38	45
Pb	Média ^(1e)	Baixa ^(1b)	MB (00)	MB (6)	MB (3)	> 90 ^(3b)	> 90	> 90
Zn	Alta ^(1a)	Alta ^(1f)	B (35)	MA (163)	A (99)	66	62	64

^(1a) Em níveis considerados tóxicos.

^(1b) Abaixo do nível tóxico em todos tratamentos.

^(1c) Em níveis tóxicos nas maiores taxas de adição (para Cr: I A; II B, II A, III B, III A).

^(1d) Somente nos grãos.

^(1e) Acima do teor tóxico nos tratamentos I C e II C, para Pb.

^(1f) Tóxico nos tratamentos I C, II C e III C, para Zn.

^(2a) Teor nos grãos, em relação aos teores nas folhas/parte aérea (em %):

MB = muito baixa (< 10);

B = baixa (10 - 40);

M = média (40 - 60);

A = alta (60 - 100);

MA = muito alta (> 100).

Valores > 100 indicam maior teor nos grãos.

^(3a) Comparação entre os teores de metais em III B e os teores em I C (para Cd, Pb e Zn) ou I A (para Cu, Ni e Cr) (em %).

^(3b) Somente na parte aérea (não transloca para grãos).

Como se dispõe de dois tratamentos em que foram aplicadas as mesmas quantidades de metais, em solos arenosos (I A para Cu, Ni e Cr e I C para Cd, Pb e Zn) e outro em solos argilosos (III B), pode-se calcular a percentagem de redução da absorção dos metais, isto é, a atenuação da absorção dos metais pelo efeito do teor de argila dos solos (e atributos associados - matéria orgânica e óxidos de alta estabilidade).

Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

Foram também utilizadas as médias dos dados obtidos por Missio (1996) e Scolmeister (1999) para os valores referentes aos grãos de trigo e ao Cr na parte aérea deste cultivo.

O maior valor de atenuação da absorção dos metais pelas raízes das plantas foi determinado para o Pb (> 90 %), seguido pelo Cd (78 %) e por Zn (64 %). Os metais Cr, Cu e Ni apresentaram um valor próximo a 40 %.

Justifica-se, portanto, a proposição iniciada que solos argilosos apresentam maior tolerância ao descarte de resíduos na forma de sais inorgânicos.

4.5.4 Critérios para descarte de resíduos no solo

Conforme foi visto na Revisão Bibliográfica (Capítulo I), o estudo sistemático dos critérios a considerar para o descarte de lodos de estações de tratamento de esgoto (ETEs) no solo (aplicável a outros resíduos) foi iniciado pela USEPA nos anos 60, resultando na atual legislação americana.

No Brasil, a primeira sugestão, aplicável a resíduos de curtumes, foi proposta por Rodrigues et al. (1993), com base na norma a ser utilizada no 3º Polo Petroquímico (em Triunfo/RS), à época de uso corrente por técnicos dos EUA, na legislação inglesa e europeia (Comunidade Econômica Européia - CEE). Os Estados do Paraná (pelo Instituto Ambiental do Paraná - IAP) e de São Paulo (pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB) já estavam elaborando suas normas.

Na Holanda, a partir da década de 90, começou a ser difundido o conceito de valores de referência de qualidade (VRQs) de solos, representando idealmente o *status* de solos não modificados por atividades antrópicas, que são praticamente inexistentes nesse país.

O descarte de resíduos no solo poderia ser feito desde que fosse mantida a qualidade dos mesmos, até um ponto denominado de valor de prevenção (VP). Ultrapassado esse ponto, chegar-se-ia a outro patamar, o valor de investigação (VI), em que as atividades de descarte de resíduos deveriam ser suspensas, e ser avaliada a necessidade de recuperação das áreas.

Esse critério foi posteriormente adotado pela CETESB (CETESB, 2001), sendo após oficializado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), para utilização no Brasil (CONAMA, 2009). As normas estaduais deveriam, portanto, ser adaptadas às diretrizes do CONAMA, a partir do estabelecimento dos VRQs dos solos dos estados/regiões.

Vários estados/regiões iniciaram trabalhos neste sentido e propuseram seus VRQs, conforme apresentado na Tabela 3.7 (Capítulo II) para o Estado do Rio Grande do Sul.

O CONAMA estabeleceu também os VPs e os VIs (CONAMA, 2009) para a aplicação de metais presentes nos resíduos a ser aplicados no solo. Tendo em vista que os solos já contêm naturalmente metais, propõe-se, neste estudo, somar estes teores naturais aos estabelecidos nos VP e VI na prática da adição dos resíduos no solo.

No Estado do Rio Grande do Sul, conforme apresentado no Capítulo II, foram identificados e propostos, com base em análise estatística, dois grupos de VRQs, sendo um para solos formados sobre basalto (aproximadamente 50 % da área do Estado com predominância de solos argilosos) (grupo de solos 1) e outro para outras regiões geomorfológicas (com solos contendo menores teores de argila) (grupo de solos 2 - 5).

Na Tabela 4.5 são apresentados os VRQs propostos para os solos do Estado do Rio Grande do Sul, os VPs e VIs estabelecidos pelo CONAMA e os valores máximos nas análises (VMAs) de solos a ser atingidos para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que poderiam ser praticados em solos do Estado do RS para descarte de resíduos. Nesta tabela são também apresentados os valores máximos de metais que poderiam ser obtidos em áreas de descarte de resíduos, conforme a orientação estadual proposta por Rodrigues et al. (1993).

Comparando-se os valores máximos de metais conforme a orientação estadual proposta por Rodrigues et al. (1993) com os maiores VMAs

Tabela 4.5. Valores máximos nas análises (VMAs) de solo para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que poderiam ser praticados em solos do Estado do Rio Grande do Sul (RS) para atingir valores de prevenção e de investigação agrícola (VPs e VIs, respectivamente) em solos do grupo 1 (formados sobre basalto) e do grupo 2 - 5 (outros), conforme os respectivos valores de referência de qualidade (VRQs), comparados com os valores máximos de metais conforme a orientação estadual proposta por Rodrigues et al. (1993) para o Estado do RS

Metal	VRQ ⁽¹⁾		CONAMA ⁽²⁾		VMA ⁽³⁾				Estado do RS ⁽⁴⁾	
					Grupo 1		Grupo 2 - 5			
	Grupo 1	Grupo 2 - 5	VP	VI	VP	VI	VP	VI		
	----- mg kg ⁻¹ -----									
Cd	0,6	0,4	1,3	3	1,9	3,6	1,7	3,4	2,5	
Cr	94	28	75	150	169	244	103	178	500	
Cu	203	17	60	200	263	403	77	217	140	
Ni	47	10	30	70	77	117	40	80	35	
Pb	36	20	72	180	108	216	92	200	500	
Zn	120	31	300	450	420	570	331	481	280	

⁽¹⁾ Conforme a Tabela 3.7 do Capítulo II.

⁽²⁾ Conforme CONAMA (2009) e CETESB (2014).

⁽³⁾ VMA = VRQ + VP ou VI.

⁽⁴⁾ Conforme Rodrigues et al. (1993), com valores listados na Tabela 2.2 (Capítulo I).

(VI para o grupo 1), conforme a Tabela 4.5, observa-se que somente é ultrapassado o limite para os valores de Cr e Pb no solo. Estas divergências poderiam ser facilmente superadas em momento oportuno por meio de estudos complementares.

4.5.5 Análises dos solos coletados após os cultivos do trigo

Os resultados da avaliação da fertilidade dos solos amostrados após os cultivos de trigo são dados no Apêndice 4.14. Pode-se observar que os valores de pH em água dos solos do grupo I (arenosos) foram menores que 5,0 indicando ter ocorrido apreciável lixiviação de cátions durante o experimento. A capacidade de troca de cátions (CTC) e os teores de Ca e Mg trocáveis também foram baixos nesse grupo dos solos.

Os teores de K disponível e de S extraível foram, respectivamente, baixos e de médios a altos nos três grupos de solos.

Os teores de metais na camada superficial do solo amostrados após o cultivo do trigo são dados nos Apêndices 4.15 e 4.16 (teores semitotais dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraídos conforme a metodologia USEPA 3050B e de Cu e Zn extraíveis por HCl 0,1 mol L⁻¹).

Os teores de Cu e Zn extraíveis foram altos (conforme a SBCS/NRS (2016)), mesmo nos tratamentos testemunha. Os teores semitotais dos mesmos foram, respectivamente, 3,5 e 2,6 vezes maiores que os extraíveis.

Os teores de metais determinados nos solos versus as quantidades adicionadas nos tratamentos são mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14. Pode-se observar que os teores extraídos são proporcionais às quantidades adicionadas. A percentagem de recuperação dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foi de aproximadamente 64 %. Como foi utilizado um sistema aberto para a condução do experimento desde 1995, pode ter ocorrido lixiviação dos metais por translocação pelas raízes ou transporte em radicais orgânicos solúveis, conforme foi constatado por Costa (2005).

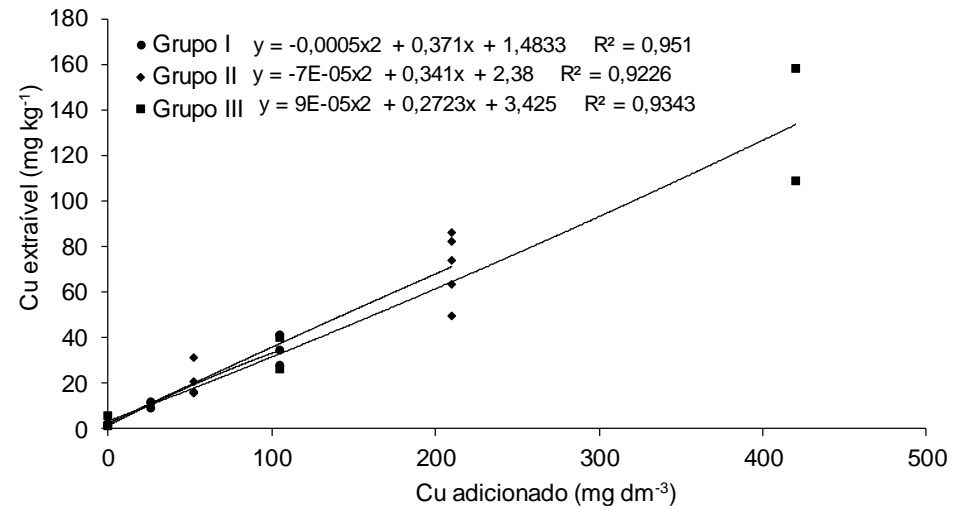
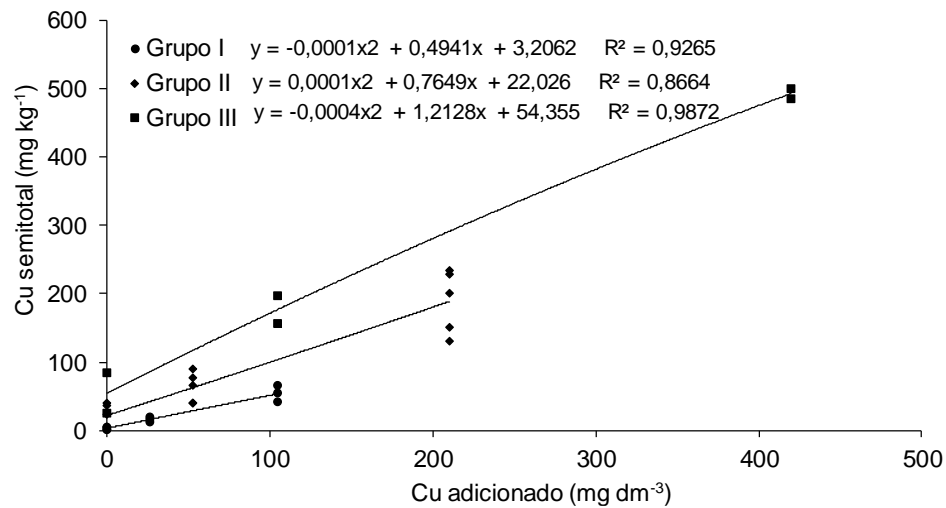
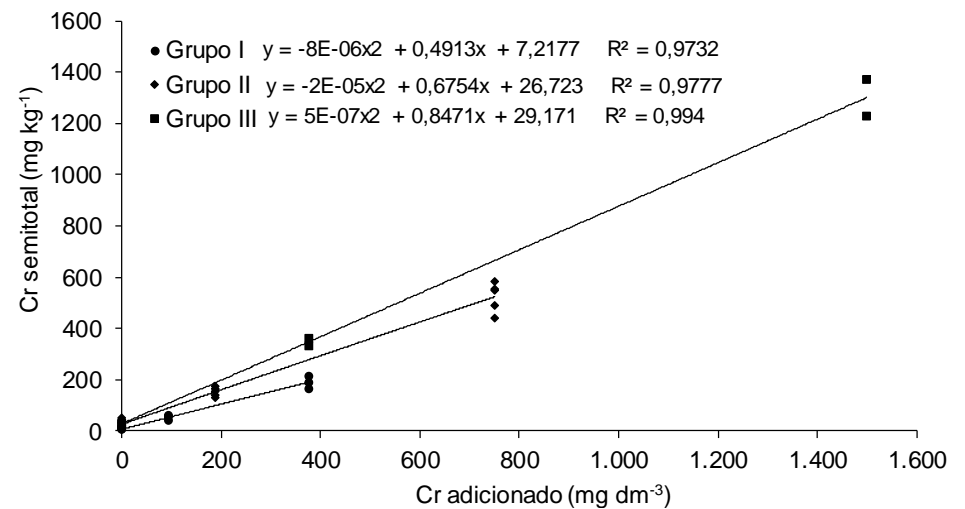
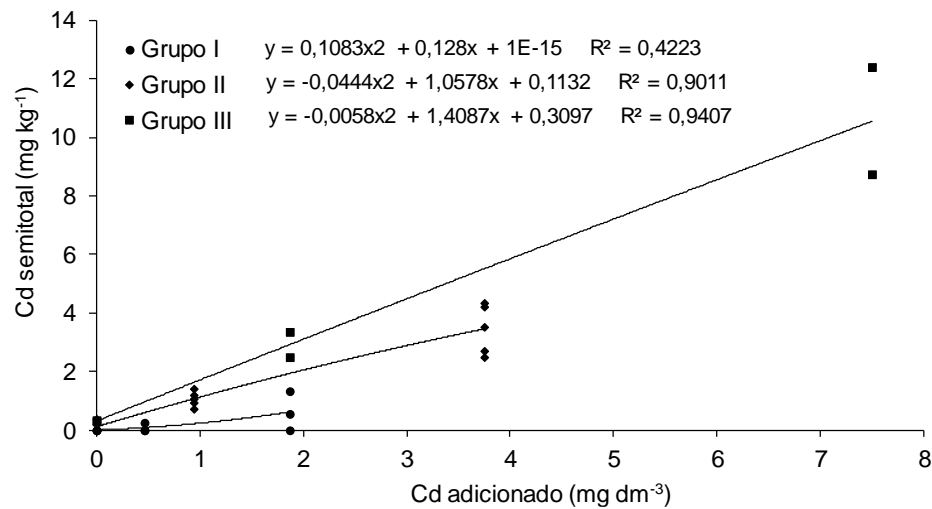


Figura 4.13. Teores médios de Cd, Cr e Cu semitotais e de Cu extraível determinados nos solos (por grupos) ao final do segundo cultivo de trigo e quantidades totais adicionadas.

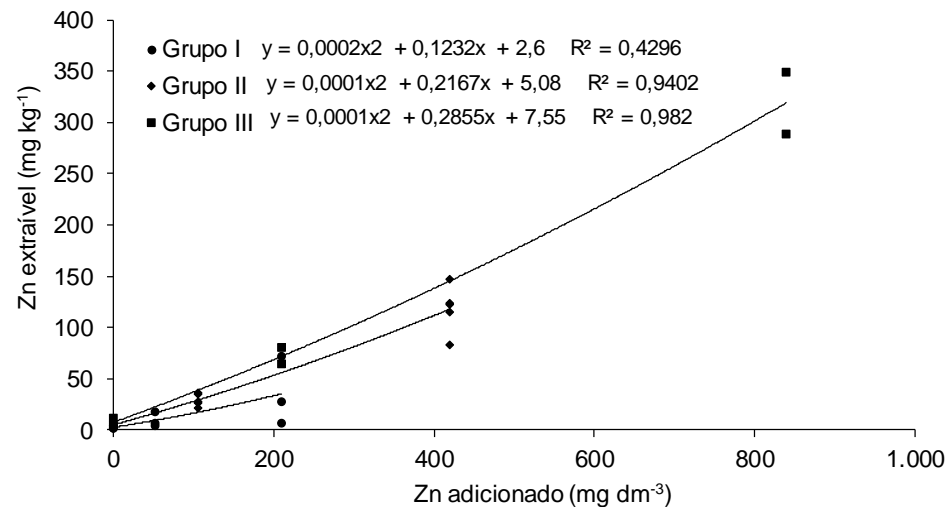
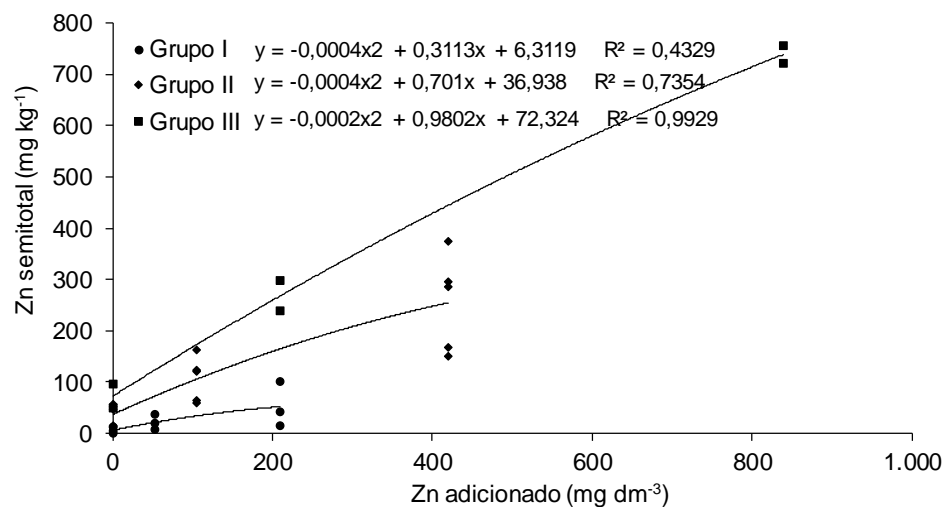
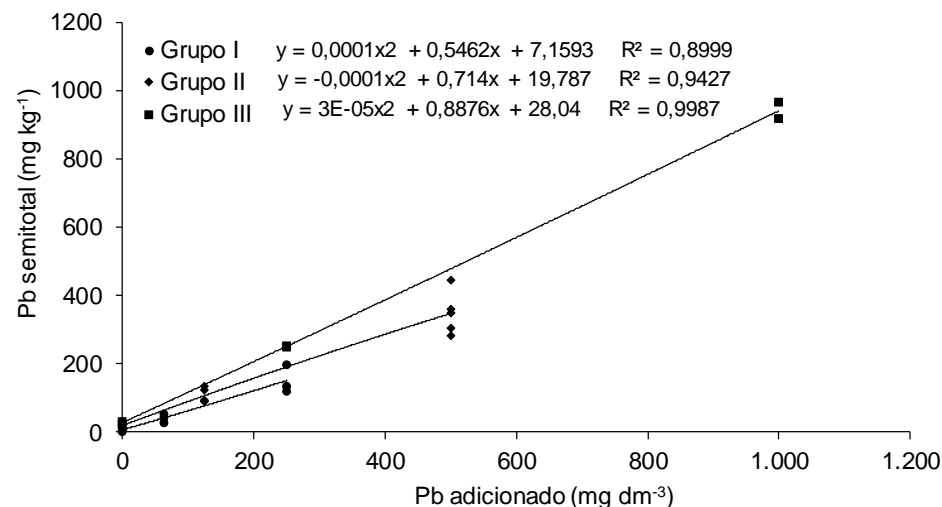
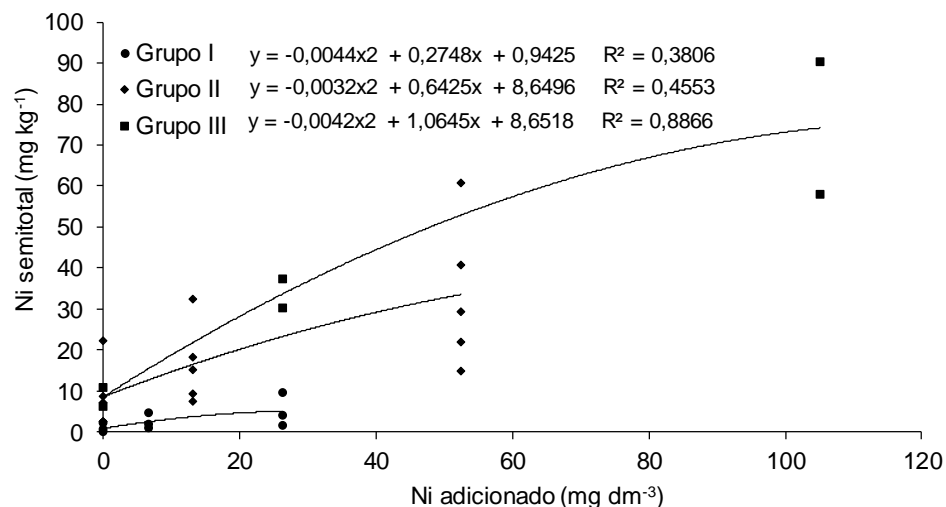


Figura 4.14. Teores médios de Ni, Pb e Zn semitotais e de Zn extraível determinados nos solos (por grupos) ao final do segundo cultivo de trigo e quantidades totais adicionadas.

4.5.6 Análise de correlação entre os teores de metais e os atributos dos solos

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os teores de metais e os atributos dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo) são apresentados na Tabela 4.6.

De maneira geral, foram observados baixos valores de coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os teores de metais e os atributos dos solos. Coeficientes maiores que 0,60 foram observados entre o teor semitotal de Ni com os atributos CTC e argila, e o teor semitotal de Zn com pH em água e argila. A fração argila têm grande influência sobre a distribuição de metais pesados no perfil do solo (Kabata-Pendias, 2011).

Tabela 4.6. Coeficientes de correlação de Pearson (r) ⁽¹⁾ entre os teores de metais e os atributos da camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo)

Atributos	Metais			
	Cd semitotal	Cr semitotal	Cu semitotal	Ni semitotal
pH H ₂ O	0,58 *	0,33 *	0,43 *	0,55 *
M.O. ⁽²⁾	0,47 *	0,38 *	0,44 *	0,52 *
Argila ⁽²⁾	0,52 *	0,47 *	0,59 *	0,63 *
P disponível	0,36 *	0,24	0,32 *	0,34 *
K disponível	0,00	0,31 *	0,36 *	0,36 *
S extraível	0,42 *	0,21	0,29 *	0,33 *
CTC	0,54 *	0,44 *	0,52 *	0,60 *
	Pb semitotal	Zn semitotal	Cu extraível	Zn extraível
pH H ₂ O	0,50 *	0,63 *	0,19	0,48 *
M.O. ⁽²⁾	0,39 *	0,49 *	0,19	0,35 *
Argila ⁽²⁾	0,47 *	0,61 *	0,36 *	0,49 *
P disponível	0,34 *	0,44 *	0,15	0,34 *
K disponível	0,01	0,08	0,39 *	0,07
S extraível	0,39 *	0,49 *	0,03	0,34 *
CTC	0,46 *	0,58 *	0,24	0,41 *

⁽¹⁾ *: significativo pelo teste t-Student ($p < 0,05$). ⁽²⁾ M.O. (Matéria Orgânica) e argila determinadas antes do cultivo de soja.

4.6 Conclusões

Conforme os dados obtidos pode-se concluir que:

1) O rendimento de grãos de soja cultivada após a reaplicação dos metais em solos arenosos diminuiu com a adição da maior dose dos mesmos.

2) O rendimento de matéria seca da parte aérea e de grãos dos dois cultivos de trigo seguintes não foi afetado pela aplicação dos metais.

3) Os teores dos metais na parte aérea das plantas de soja e de trigo, em geral, aumentaram conforme as doses aplicadas, atingido teores tóxicos nos tratamentos com a maior dose de Zn.

4) A translocação dos metais da parte aérea para os grãos dos cultivos foi, em média, alta a muito alta para Cu, Ni e Zn, baixa para Cd e Cr e muito baixa para Pb.

5) A absorção dos metais pelas plantas diminuiu em mais de 90 % para Pb, 71 %, em média, para Cd e Zn e 42 %, em média, para Cr, Cu e Ni nos solos argilosos ($> 400 \text{ g kg}^{-1}$ de argila).

4.7 Apêndices

Apêndice 4.1. Atributos químicos da camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados em 2009

Grupo ⁽¹⁾	Solo		pH em água			Índice SMP			
	Nº	Classificação	Nível	A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		5,2	5,5	5,1	6,8	6,8	7,0
	2	PVd ₁		5,0	5,3	5,2	6,3	6,3	6,3
	3	SGe		6,1	6,3	6,3	6,2	6,4	6,2
		Média		5,4	5,7	5,5	6,4	6,5	6,5
II	4	PVd ₂		5,6	5,6	5,7	6,2	6,2	6,3
	5	PVAd ₂		5,9	5,9	6,1	6,4	6,4	6,4
	6	LVdf ₁		5,7	5,7	5,7	6,2	6,0	6,1
	7	CHa ₁		5,9	5,9	6,1	6,0	6,2	5,9
	8	LVd		6,0	6,0	6,1	6,0	6,1	6,2
		Média		5,8	5,8	5,9	6,2	6,2	6,2
III	9	CHa ₂		6,0	5,8	5,8	5,9	5,8	5,8
	10	LVdf ₂		5,9	6,1	6,0	5,9	6,1	6,0
		Média		6,0	6,0	5,9	5,9	6,0	5,9

Continua.

Apêndice 4.1. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	P disponível (mg dm ⁻³)			K disponível (mg dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		24,0	29,0	33,0	8,0	23,0	16,0
	2	PVd ₁		80,0	84,0	101,0	28,0	40,0	28,0
	3	SGe		90,0	109,0	105,0	38,0	36,0	35,0
		Média		64,7	74,0	79,7	24,7	33,0	26,3
II	4	PVd ₂		54,0	63,0	69,0	101,0	31,0	65,0
	5	PVAd ₂		63,0	83,0	139,0	113,0	67,0	89,0
	6	LVdf ₁		137,0	105,0	131,0	154,0	29,0	102,0
	7	CHa ₁		78,0	81,0	92,0	115,0	21,0	73,0
	8	LVd		606,0	704,0	1000,0	53,0	33,0	16,0
		Média		187,6	207,2	286,2	107,2	36,2	69,0
III	9	CHa ₂		177,0	163,0	187,0	22,0	21,0	35,0
	10	LVdf ₂		151,0	107,0	222,0	24,0	37,0	87,0
		Média		164,0	135,0	204,5	23,0	29,0	61,0

Continua.

Apêndice 4.1. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Ca trocável (cmol _c dm ⁻³)			Mg trocável (cmol _c dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		0,9	1,1	1,1	0,6	0,6	0,6
	2	PVd ₁		1,8	2,1	1,5	0,8	0,9	0,7
	3	SGe		5,1	4,1	2,9	1,0	1,2	1,0
		Média		2,6	2,4	1,8	0,8	0,9	0,8
II	4	PVd ₂		4,1	4,4	5,0	1,3	1,0	1,4
	5	PVAd ₂		4,3	4,4	5,6	1,3	1,3	1,5
	6	LVdf ₁		8,0	7,7	7,1	1,5	1,4	1,7
	7	CHa ₁		10,6	13,0	11,5	1,9	2,9	2,6
	8	LVd		8,2	12,1	10,3	1,7	2,0	1,7
		Média		7,0	8,3	7,9	1,5	1,7	1,8
III	9	CHa ₂		19,1	18,1	18,8	3,4	1,9	2,2
	10	LVdf ₂		11,0	11,6	10,1	1,8	2,3	2,0
		Média		15,1	14,9	14,5	2,6	2,1	2,1

Continua.

Apêndice 4.1. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Zn extraível (mg dm ⁻³)			Cu extraível (mg dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		1,7	6,7	11,2	28,4	8,3	1,4
	2	PVd ₁		6,9	9,3	17,0	24,7	6,8	2,0
	3	SGe		5,8	20,0	62,3	30,0	9,5	1,8
		Média		4,8	12,0	30,2	27,7	8,2	1,7
II	4	PVd ₂		3,8	24,1	102,5	51,0	14,9	2,0
	5	PVAd ₂		4,4	14,4	69,2	36,0	11,7	1,3
	6	LVdf ₁		7,6	21,4	92,5	33,3	10,2	2,4
	7	CHa ₁		4,0	14,9	155,6	28,3	6,3	1,9
	8	LVd		15,1	26,2	183,7	46,4	12,8	2,6
		Média		7,0	20,2	120,7	39,0	11,2	2,0
III	9	CHa ₂		4,3	32,5	137,3	39,3	8,4	1,2
	10	LVdf ₂		7,9	67,3	181,2	74,5	21,5	3,7
		Média		6,1	49,9	159,3	56,9	15,0	2,5

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹.

Apêndice 4.2. Volume total dos solos da camada superficial (soma das duas repetições) e quantidades (em g tratamento⁻¹) de corretivo (PRNT = 100), de P₂O₅ (superfosfato triplo) e de K₂O (KCl) adicionados antes do cultivo da soja (em 17.12.2009)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Volume (dm ⁻³) ⁽²⁾			Corretivo (g tratamento ⁻¹)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		18,4	18,4	20,2	8,7	7,4	5,1
	2	PVd ₁		20,6	21,2	19,8	4,0	-	3,9
	3	SGe		19,4	16,3	20,5	10,6	8,9	-
		Média		19,5	18,6	20,2	7,8	8,1	4,5
II	4	PVd ₂		20,0	19,8	20,6	27,0	-	-
	5	PVAd ₂		19,4	19,4	19,1	-	-	-
	6	LVdf ₁		23,1	26,5	23,5	-	-	-
	7	CHa ₁		19,6	17,8	19,5	-	-	-
	8	LVd		18,0	16,6	18,4	-	-	-
		Média		20,0	20,0	20,2	-	-	-
III	9	CHa ₂		19,5	16,9	16,6	-	-	-
	10	LVdf ₂		20,0	19,1	18,4	-	-	-
		Média		19,7	18,0	17,5	-	-	-

Continua.

Apêndice 4.2. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	P ₂ O ₅ (g tratamento ⁻¹)			K ₂ O (g tratamento ⁻¹)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		1,3	1,3	1,4	3,1	3,1	3,9
	2	PVd ₁		-	-	-	3,5	3,6	3,3
	3	SGe		-	-	-	3,3	3,7	3,5
		Média		-	-	-	3,3	3,5	3,6
II	4	PVd ₂		-	-	-	3,4	3,3	3,5
	5	PVAd ₂		-	-	-	3,3	3,3	3,2
	6	LVdf ₁		-	-	-	2,9	4,5	4,0
	7	CHa ₁		-	-	-	3,3	3,0	3,3
	8	LVd		-	-	-	3,0	2,8	3,1
		Média		-	-	-	3,2	3,4	3,4
III	9	CHa ₂		-	-	-	3,3	2,9	2,8
	10	LVdf ₂		-	-	-	3,4	3,2	3,1
		Média		-	-	-	3,3	3,0	2,9

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Foram aplicadas as quantidades de insumos (ou metais) em todo o volume do solo, sendo este repartido em dois vasos (repetições).

Apêndice 4.3. Quantidades de metais adicionados (em g tratamento⁻¹) antes do cultivo da soja (em 18.12.2009): cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Cd			Cr			
	Nº	Classificação	Nível	A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		0,000	0,008	0,035	16,018	3,994	0,000
	2	PVd ₁		0,000	0,009	0,034	17,940	4,603	0,000
	3	SGe		0,000	0,007	0,035	16,915	3,545	0,000
		Média		0,000	0,008	0,035	16,958	4,047	0,000
II	4	PVd ₂		0,000	0,017	0,071	34,856	8,628	0,000
	5	PVAd ₂		0,000	0,017	0,065	33,830	8,436	0,000
	6	LVdf ₁		0,000	0,023	0,081	40,152	11,533	0,000
	7	CHa ₁		0,000	0,015	0,067	34,087	7,753	0,000
	8	LVd		0,000	0,014	0,063	31,268	7,219	0,000
	Média		0,000	0,017	0,069	34,839	8,714	0,000	
III	9	CHa ₂		0,000	0,029	0,114	67,832	14,737	0,000
	10	LVdf ₂		0,000	0,033	0,126	69,540	16,573	0,000
		Média		0,000	0,031	0,120	68,686	15,655	0,000

Continua.

Apêndice 4.3. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Cu			Ni		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		2,532	0,631	0,000	0,653	0,162	0,000
	2	PVd ₁		2,836	0,728	0,000	0,731	0,186	0,000
	3	SGe		2,674	0,560	0,000	0,689	0,144	0,000
		Média		2,681	0,640	0,000	0,691	0,164	0,000
II	4	PVd ₂		5,904	1,364	0,000	1,420	0,351	0,000
	5	PVAd ₂		5,730	1,334	0,000	1,378	0,344	0,000
	6	LVdf ₁		6,801	1,823	0,000	1,636	0,470	0,000
	7	CHa ₁		5,774	1,226	0,000	1,389	0,316	0,000
	8	LVd		5,296	1,141	0,000	1,274	0,294	0,000
		Média		5,901	1,378	0,000	1,419	0,355	0,000
III	9	CHa ₂		10,724	2,330	0,000	2,763	0,600	0,000
	10	LVdf ₂		10,994	2,620	0,000	2,833	0,675	0,000
		Média		10,859	2,475	0,000	2,798	0,638	0,000

Continua.

Apêndice 4.3. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Pb			Zn		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁	-	-	-	0,000	1,413	6,211	
	2	PVd ₁	-	-	-	0,000	1,628	6,106	
	3	SGe	-	-	-	0,000	1,254	6,317	
		Média	-	-	-	0,000	1,432	6,211	
II	4	PVd ₂	-	-	-	0,000	3,053	12,665	
	5	PVAd ₂	-	-	-	0,000	2,985	11,728	
	6	LVdf ₁	-	-	-	0,000	4,081	14,599	
	7	CHa ₁	-	-	-	0,000	2,743	12,030	
	8	LVd	-	-	-	0,000	2,554	11,305	
		Média	-	-	-	0,000	3,083	12,465	
III	9	CHa ₂	-	-	-	0,000	5,214	20,433	
	10	LVdf ₂	-	-	-	0,000	5,864	22,670	
		Média	-	-	-	0,000	5,539	21,552	

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹.

Apêndice 4.4. Matéria seca dos grãos de soja. Médias de duas repetições

Grupo ⁽²⁾	Solo		Nível	Folhas ⁽¹⁾			Grãos				
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C		
----- g vaso ⁻¹ -----											
I	1	PVAd ₁	-	-	-	16,0	cB* ⁽³⁾	26,9	bA*	4,8	bC*
	2	PVd ₁	-	-	-	42,9	bA*	48,1	aA*	28,9	aB*
	3	SGe	-	-	-	56,1	aA*	34,8	bB*	21,5	aC*
		Média	-	-	-	38,3	aA*	36,6	aA*	18,4	bB*
II	4	PVd ₂	-	-	-	60,1	aA	50,0	aA	36,4	aA
	5	PVAd ₂	-	-	-	31,5	bA	45,4	aA	40,9	aA
	6	LVdf ₁	-	-	-	43,5	abA	55,9	aA	50,4	aA
	7	CHa ₁	-	-	-	32,8	abA	33,7	aA	47,5	aA
	8	LVd	-	-	-	51,7	abA	38,3	aA	41,0	aA
		Média	-	-	-	43,9	aA*	44,7	aA*	43,3	aA*
III	9	CHa ₂	-	-	-	42,5	aA	24,8	aA	32,3	aA
	10	LVdf ₂	-	-	-	54,9	aA	41,5	aA	25,2	aA
		Média	-	-	-	48,7	aA*	33,2	aB*	28,7	bB*

⁽¹⁾ Não pesado, mas determinados os teores de metais nas folhas. ⁽²⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽³⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre solos no mesmo grupo de solos, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, entre níveis de metais no mesmo solo, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). *: com interação significativa pela análise fatorial entre solos e níveis de metais no mesmo grupo de solo (p < 0,05).

Apêndice 4.5. Matéria seca da parte aérea e dos grãos de trigo (1^o cultivo). Médias de duas repetições

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Parte aérea						Grãos					
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C	A	B	C			
----- g vaso ⁻¹ -----															
I	1	PVAd ₁		5,2	cB* ⁽²⁾	18,4	bA*	18,3	bA*	5,3	cB*	14,4	bA*	14,8	bA*
	2	PVd ₁		17,2	bB*	24,5	aA*	21,4	bAB*	11,1	bB*	18,5	aA*	13,7	bB*
	3	SGe		29,7	aA*	27,3	aA*	32,4	aA*	22,1	aA*	16,9	abB*	18,6	aAB*
		Média		17,4	bB	23,4	bA*	24,1	cA	12,8	bA	16,6	bA	15,7	bA
II	4	PVd ₂		31,7	abA	30,0	abA	35,0	aA	24,6	aA	19,5	aA	23,8	aA
	5	PVAd ₂		30,8	abA	32,2	abA	28,8	abA	20,7	aA	23,6	aA	19,6	abA
	6	LVdf ₁		35,5	aA	35,4	aA	31,7	abA	25,8	aA	20,6	aA	18,3	abA
	7	CHa ₁		26,5	abB	28,8	abAB	35,2	aA	20,2	aA	23,7	aA	26,9	aA
	8	LVd		23,0	bA	26,0	bA	23,9	bA	17,6	aA	18,2	aA	11,8	bA
		Média		29,5	aA	30,5	aA	30,9	bA	21,8	aA	21,1	abA	20,1	abA
III	9	CHa ₂		30,1	aA*	31,7	aA*	29,1	bA*	24,0	aA	21,1	aA	23,7	aA
	10	LVdf ₂		31,1	aB*	35,0	aB*	46,3	aA*	29,5	aA	24,2	aA	27,3	aA
		Média		30,6	aB	33,4	aB	37,7	aA	26,8	aA	22,6	aA	25,5	aA

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre solos no mesmo grupo de solos, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, entre níveis de metais no mesmo solo, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). *: com interação significativa pela análise fatorial entre solos e níveis de metais no mesmo grupo de solo (p < 0,05).

Apêndice 4.6. Matéria seca da parte aérea do trigo (2^o cultivo). Médias de duas repetições

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Parte aérea					
	N ^o	Classificação		A	B	C			
				----- g vaso ⁻¹ -----					
I	1	PVAd ₁		7,8	bB ⁽²⁾	18,7	aA	18,8	aA
	2	PVd ₁		14,3	abA	17,8	aA	20,5	aA
	3	SGe		19,4	aA	26,5	aA	18,1	aA
		Média		13,8	aB	21,0	abA	19,1	bAB
II	4	PVd ₂		21,6	aA	22,5	aA	22,6	abA
	5	PVAd ₂		12,7	aA	14,2	abA	14,6	abA
	6	LVdf ₁		22,7	aAB	14,6	abB	24,9	aA
	7	CHa ₁		18,3	aA	20,4	abA	23,8	aA
	8	LVd		12,1	aA	9,5	bA	11,9	bA
		Média		17,5	aA	16,2	bA	19,6	bA
III	9	CHa ₂		20,3	aA	28,5	aA	29,5	aA
	10	LVdf ₂		14,5	aA	19,1	aA	25,9	aA
		Média		17,4	aB	23,8	aAB	27,7	aA

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre solos no mesmo grupo de solos, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, entre níveis de metais no mesmo solo, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Apêndice 4.7. Teores de metais na matéria seca das folhas e dos grãos de soja

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Folhas			Grãos						
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C				
----- Cd (mg kg ⁻¹) -----													
I	1	PVAd ₁	< 0,1	8,5	aB* ⁽²⁾	19,1	aA*	< 0,1	1,7	aB*	5,8	aA*	
	2	PVd ₁	< 0,1	3,8	bB*	15,4	aA*	0,1	aC*	1,0	bB*	2,6	cA*
	3	SGe	< 0,1	0,8	bB*	5,2	bA*	0,1	aB*	0,5	cB*	3,9	bA*
		Média	< 0,1	4,4	aB*	13,2	aA*	0,1	aB	1,1	aB	4,1	aA
II	4	PVd ₂	< 0,1	1,8	aB*	11,7	aA*	0,5	aB*	0,7	aB*	3,1	aA*
	5	PVAd ₂	< 0,1	2,4	aB*	10,1	aA*	0,2	aB*	1,1	aB*	2,8	aA*
	6	LVdf ₁	< 0,1	< 0,1	aB*	4,0	bA*	< 0,1		0,2	aA*	0,6	cA*
	7	CHa ₁	< 0,1	< 0,1	aB*	5,3	bA*	0,4	aA*	0,6	aA*	1,5	bcA*
	8	LVd	< 0,1	0,8	aB*	3,9	bA*	0,2	aB*	0,8	aB*	2,0	abA*
		Média	< 0,1	1,7	bB*	7,0	bA*	0,3	aB	0,7	aAB	2,0	bA
III	9	CHa ₂	< 0,1	1,3	aB*	5,0	bA*	0,2	A	0,8	aA	1,3	bA
	10	LVdf ₂	< 0,1	0,9	aB*	12,9	aA*	< 0,1		0,6	aB	4,4	aA
		Média	< 0,1	1,1	bB*	9,0	bA*	0,2	aB	0,7	aB	2,8	abA

Continua.

Apêndice 4.7. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Folhas			Grãos		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
----- Cr (mg kg ⁻¹) -----									
I	1	PVAd ₁		< 0,2	0,8 aA	0,6 aA	1,6 aA	0,4 aB*	0,5 bB*
	2	PVd ₁		0,8 aA ⁽²⁾	0,6 aA	0,5 aA	0,4 aA	0,4 aA*	0,3 bA*
	3	SGe		1,3 aA	0,7 aA	1,5 aA	0,4 aA	0,4 aB*	0,9 aA*
		Média		1,1 aA	0,7 aA	0,9 aA	0,8 aA	0,4 aB*	0,6 aAB*
II	4	PVd ₂		0,8 bA	0,4 aA	0,4 aA	0,5 aA	0,4 aA	0,5 aA
	5	PVAd ₂		1,3 abA	0,4 aA	0,3 aA	0,4 aA	0,4 aAB	0,9 aA
	6	LVdf ₁		3,5 aA	0,7 aB	0,8 aB	0,6 aB	0,4 aA	0,3 aA
	7	CHa ₁		< 0,2	< 0,2	0,5 a	0,4 aA	0,4 aA	0,4 aA
	8	LVd		0,6 bA	0,4 aA	0,5 aA	0,4 aA	0,6 aA	0,4 aA
		Média		1,6 aA	0,5 aA	0,5 aA	0,4 aA	0,4 aA*	0,5 aA*
III	9	CHa ₂		0,5 aA	0,3 aA	0,5 aA	0,4 aA	0,5 aA	0,3 aA
	10	LVdf ₂		1,4 aA	2,0 aA	0,4 aA	0,4 aA	0,4 aA	0,5 aA
		Média		0,9 aA	1,2 aA	0,5 aA	0,4 aA	0,4 aA*	0,4 aA*

Continua.

Apêndice 4.7. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Folhas						Grãos					
	Nº	Classificação		A		B		C		A		B		C	
----- Cu (mg kg ⁻¹) -----															
I	1	PVAd ₁		29,8	aA* ⁽²⁾	3,9	aB*	3,5	bB*	20,2	aA*	10,1	aB*	9,2	aB*
	2	PVd ₁		6,0	bA*	3,1	aB*	3,4	bB*	13,8	bA*	8,1	abB*	5,3	bC*
	3	SGe		2,8	cB*	3,8	aB*	19,6	aA*	9,7	cA*	7,4	bB*	8,2	aAB*
		Média		12,9	aA*	3,6	abC*	8,8	aB*	14,6	aA*	8,5	bB*	7,6	bB*
II	4	PVd ₂		3,8	bA*	2,2	aA*	2,7	aA*	9,4	abA*	7,2	bB*	7,4	aB*
	5	PVAd ₂		7,7	aA*	4,1	aB*	3,0	aB*	11,1	aA*	9,1	abB*	7,8	aB*
	6	LVdf ₁		3,6	bA*	2,9	aA*	2,6	aA*	6,9	cB*	9,3	abA*	9,5	aA*
	7	CHa ₁		2,0	bA*	1,1	aA*	3,5	aA*	9,2	abA*	8,6	abA*	9,6	aA*
	8	LVd		2,6	bA*	3,3	aA*	3,5	aA*	8,7	bcA*	9,5	aA*	9,0	aA*
		Média		3,9	bA*	2,7	bA*	3,1	bA*	9,1	bA*	8,7	bA*	8,7	abA*
III	9	CHa ₂		2,3	aA	3,6	aA	2,4	aA	8,3	bA	10,4	aA	7,7	bA
	10	LVdf ₂		3,9	aA	6,4	aA	5,5	aA	11,1	aA	10,0	aA	11,1	aA
		Média		3,1	bB*	5,0	aA*	3,9	bAB*	9,7	bA*	10,2	aA*	9,4	aA*

Continua.

Apêndice 4.7. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Folhas						Grãos					
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C	A	B	C			
----- Ni (mg kg ⁻¹) -----															
I	1	PVAd ₁	7,8	aA* ⁽²⁾	4,8	aB*	1,7	abC*	41,0	aA	24,3	aB	5,4	aC	
	2	PVd ₁	4,0	bA*	3,1	abA*	0,8	bB*	35,8	abA	23,0	aB	2,6	aC	
	3	SGe	2,6	bA*	1,3	bA*	3,3	aA*	30,6	bA	18,0	aB	3,4	aC	
		Média	4,8	aA	3,1	aB	1,9	aC	35,8	aA*	21,8	aB*	3,8	aC*	
II	4	PVd ₂	2,0	abA	1,8	aA	0,6	aA	14,7	aAB	21,1	aA	1,8	aB	
	5	PVAd ₂	4,2	aA	1,4	aB	0,6	aB	27,6	aA	17,3	aAB	1,4	aB	
	6	LVdf ₁	1,1	bA	0,6	aA	1,1	aA	18,0	aA	5,5	aA	17,1	aA	
	7	CHa ₁	1,4	bA	0,6	aA	0,9	aA	21,0	aA	12,4	aAB	1,2	aB	
	8	LVd	1,3	bA	0,8	aA	0,8	aA	25,8	aA	12,3	aAB	2,3	aB	
		Média	2,0	bA	1,1	bAB	0,8	bB	21,4	bA*	13,7	aA*	4,7	aB*	
III	9	CHa ₂	1,7	bA	1,7	aA	0,3	aA	35,3	aA	19,4	aAB	9,2	aB	
	10	LVdf ₂	3,7	aA	2,6	aA	0,6	aB	38,3	aA	18,0	aB	1,1	aC	
		Média	2,7	bA	2,1	abA	0,5	bB	36,8	aA*	18,7	aB*	5,1	aC*	

Continua.

Apêndice 4.7. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Folhas				Grãos		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C	
----- Pb (mg kg ⁻¹) -----										
I	1	PVAd ₁	< 1,0	12,3	aB ⁽²⁾	26,2	aA	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	2	PVd ₁	< 1,0	2,9	aB	20,1	aA	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	3	SGe	< 1,0	1,8	aA	2,8	bA	< 1,0	< 1,0	< 1,0
		Média	< 1,0	5,7	aB	16,4	aA	< 1,0	< 1,0	< 1,0
II	4	PVd ₂	< 1,0	2,3	bB*	21,7	bA*	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	5	PVAd ₂	< 1,0	9,0	aB*	39,2	aA*	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	6	LVdf ₁	< 1,0	< 1,0		2,6	c*	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	7	CHa ₁	< 1,0	1,9	bB*	5,6	cA*	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	8	LVd	< 1,0	< 1,0		2,5	c*	< 1,0	< 1,0	< 1,0
		Média	< 1,0	4,4	aB	14,3	aA	< 1,0	< 1,0	< 1,0
III	9	CHa ₂	< 1,0	1,7	B	9,9	aA	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	1	LVdf ₂	< 1,0	< 1,0		5,3	b	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	-	Média	< 1,0	1,7	aB	7,6	bA	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Continua.

Apêndice 4.7. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Folhas						Grãos					
	Nº	Classificação	A		B		C		A		B		C	
----- Zn (mg kg ⁻¹) -----														
I	1	PVAd ₁	22,0	aC* ⁽²⁾	604,8	aB*	1621,4	aA*	40,6	aC*	98,1	aB*	172,5	aA*
	2	PVd ₁	42,3	aC*	368,5	aB*	934,7	bA*	52,2	aC*	102,5	aB*	134,1	bA*
	3	SGe	23,8	aB*	98,8	bB*	411,4	cA*	44,3	aC*	78,8	aB*	158,5	bA*
		Média	29,3	aC*	357,4	aB*	989,2	aA*	45,7	aC*	93,1	aB*	155,1	aA*
II	4	PVd ₂	26,9	aC*	180,3	aB*	711,8	aA*	75,9	aB	97,4	aB	161,3	aA
	5	PVAd ₂	13,4	aB*	110,7	aB*	535,5	bA*	41,2	aC	92,4	aB	140,4	aA
	6	LVdf ₁	11,0	aB*	25,1	aB*	189,5	dA*	42,9	aA	62,7	aA	70,6	bA
	7	CHa ₁	12,7	aB*	134,8	aB*	325,6	cdA*	62,2	aB	74,2	aAB	118,0	abA
	8	LVd	20,0	aB*	76,3	aB*	355,6	cA*	55,2	aB	75,7	aB	126,5	aA
		Média	16,8	aB*	105,4	bB*	423,6	bA*	55,5	aC*	80,5	aB*	123,4	bA*
III	9	CHa ₂	13,4	aC*	155,7	aB*	339,7	bA*	46,2	aA*	85,6	aA*	81,3	bA*
	10	LVdf ₂	8,4	aC*	148,6	aB*	643,9	aA*	41,4	aB*	80,5	aB*	135,2	aA*
		Média	10,9	aC*	152,2	bB*	491,8	bA*	43,8	aC*	83,0	aB*	108,2	bA*

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre solos no mesmo grupo de solos, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, entre níveis de metais no mesmo solo, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). *: com interação significativa pela análise fatorial entre solos e níveis de metais no mesmo grupo de solo (p < 0,05).

Apêndice 4.8. Teores de metais na matéria seca da parte aérea do trigo (1º cultivo)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Cd						Cr					
	Nº	Classificação	A		B		C		A		B	C		
----- mg kg ⁻¹ -----														
I	1	PVAd ₁	0,2	aC ⁽²⁾	1,3	aB	3,2	aA	2,7	aA	2,3	aA	2,6	aA
	2	PVd ₁	0,2	aB	0,9	aB	1,8	bA	2,2	aA	2,1	aA	1,6	aA
	3	SGe	0,1	aB	0,5	aB	1,9	bA	3,6	aA	1,6	aB	1,7	aB
		Média	0,2	aC	0,9	aB	2,3	aA	2,8	bA	2,0	bA	2,0	aA
II	4	PVd ₂	< 0,1		0,7	aB*	3,1	aA*	2,8	bA	4,5	aA	1,9	aA
	5	PVAd ₂	0,1	aC*	1,7	aB*	3,0	aA*	2,3	bA	2,4	aA	2,1	aA
	6	LVdf ₁	< 0,1		1,1	aA*	0,8	bA*	8,5	aA	4,2	aB	2,7	aB
	7	CHa ₁	0,4	aB*	0,6	aB*	1,8	abA*	3,5	bA	2,5	aA	1,9	aA
	8	LVd	0,1	aB*	0,6	aB*	2,0	abA*	2,5	bA	2,2	aA	2,1	aA
		Média	0,2	aC	0,9	aB	2,2	aA	3,9	aA	3,2	aA	2,2	aB
III	9	CHa ₂	< 0,1		0,4	aB*	1,2	bA*	2,1	bA*	2,2	aA*	2,4	aA*
	10	LVdf ₂	0,1	C*	0,7	aB*	2,4	aA*	5,6	aA*	3,0	aB*	1,8	aB*
		Média	0,1	aB	0,6	aB	1,8	aA	3,9	aA	2,6	abB	2,1	aB

Continua.

Apêndice 4.8. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Cu			Ni								
	Nº	Classificação	A	B	C	A	B	C						
			----- mg kg ⁻¹ -----											
I	1	PVAd ₁	10,1	aA* ⁽²⁾	4,9	aB*	3,1	aB*	4,1	aA	2,5	aB	1,9	aB
	2	PVd ₁	5,5	bA*	2,9	aA*	2,8	aA*	2,8	abA	2,0	aAB	1,5	aB
	3	SGe	3,0	bA*	4,3	aA*	2,3	aA*	1,9	bA	1,7	aA	1,2	aA
		Média	6,2	aA	4,0	aAB	2,8	aB	2,9	aA	2,1	aAB	1,5	aB
II	4	PVd ₂	2,9	aA*	2,5	aA*	2,3	aA*	2,5	aA	1,8	aA	2,0	aA
	5	PVAd ₂	4,4	aA*	3,3	aA*	2,7	aA*	2,8	aA	1,9	aA	1,9	aA
	6	LVdf ₁	3,9	aA*	4,1	aA*	3,4	aA*	1,7	aA	1,6	aA	1,8	aA
	7	CHa ₁	3,7	aA*	4,0	aA*	3,9	aA*	2,1	aA	2,0	aA	1,8	aA
	8	LVd	4,8	aA*	4,7	aA*	3,8	aA*	2,1	aA	1,6	aA	1,8	aA
		Média	4,0	aA	3,7	aA	3,2	aA	2,2	aA	1,8	aA	1,9	aA
III	9	CHa ₂	3,5	aA	3,4	aA	2,7	aA	2,0	aA	2,7	aA	1,5	aA
	10	LVdf ₂	4,5	aA	2,3	aA	2,8	aA	3,4	aA	2,3	aA	1,5	aA
		Média	4,0	aA	2,9	aA	2,8	aA	2,7	aA	2,5	aAB	1,5	aB

Continua.

Apêndice 4.8. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Pb			Zn					
	Nº	Classificação	A	B	C	A	B	C			
			----- mg kg ⁻¹ -----								
I	1	PVAd ₁	< 1,0	3,2 aB*	17,8 aA*	17,2 aB	71,3 aB	200,8 aA			
	2	PVd ₁	1,6 aA* ⁽²⁾	1,0 aA*	2,8 bA*	17,8 aB	69,2 aB	181,9 aA			
	3	SGe	1,1 a*	< 1,0	< 1,0	16,7 aB	47,1 aB	205,0 aA			
		Média	1,3 aB	2,1 aB	10,3 aA	17,2 aB	62,5 aB	195,9 aA			
II	4	PVd ₂	< 1,0	1,2 aA	2,8 aA	9,1 aB	87,3 aB	309,2 aA			
	5	PVAd ₂	1,1 aA	1,5 aA	3,9 aA	16,0 aB	123,8 aAB	253,8 abA			
	6	LVdf ₁	1,2 aA	< 1,0	2,0 aA	11,0 aA	143,8 aA	96,7 bA			
	7	CHa ₁	1,1 aA	2,2 aA	1,9 aA	26,2 aA	31,6 aA	127,8 bA			
	8	LVd	1,6 aA	1,0 aA	1,3 aA	16,3 aB	53,6 aAB	178,3 abA			
		Média	1,2 aA	1,5 aA	2,4 bA	15,7 aC	88,0 aB	193,2 aA			
III	9	CHa ₂	1,2 aA*	1,9 aA*	2,1 aA*	7,0 aB*	38,0 aAB*	84,1 bA*			
	10	LVdf ₂	1,0 aA*	1,4 aA*	2,0 aA*	11,3 aC*	63,7 aB*	183,3 aA*			
		Média	1,1 aA	1,7 aA	2,0 bA	9,2 aB	50,8 aB	133,7 bA			

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre solos no mesmo grupo de solos, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, entre níveis de metais no mesmo solo, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). *: com interação significativa pela análise fatorial entre solos e níveis de metais no mesmo grupo de solo (p < 0,05).

Apêndice 4.9. Teores de metais na matéria seca da parte aérea do trigo (2º cultivo)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Cd			Cr		
	Nº	Classificação	A	B	C	A	B	C
----- mg kg ⁻¹ -----								
I	1	PVAd ₁	< 0,1	1,4 aB	3,9 aA	1,5 bA	1,7 aA	1,3 aA
	2	PVd ₁	0,2 aC ⁽²⁾	1,2 aB	3,9 aA	2,0 abA	1,7 aA	1,6 aA
	3	SGe	0,2 aC	1,1 aB	3,9 aA	2,3 aA	2,0 aA	1,8 aA
		Média	0,2 aC	1,2 aB	3,9 aA	2,0 bA	1,8 bA	1,6 aA
II	4	PVd ₂	1,2 aB	1,0 aB	4,5 aA	2,2 aA	2,5 bA	2,0 aA
	5	PVAd ₂	0,3 aB	2,0 aB	4,8 aA	2,1 aA	2,3 bA	2,0 aA
	6	LVdf ₁	0,1 aB	0,7 aAB	2,2 bA	3,7 aA	4,9 aA	2,0 aB
	7	CHa ₁	0,3 aB	0,9 aB	3,0 abA	2,6 aA	2,2 bA	1,9 aA
	8	LVd	0,4 aB	1,3 aB	3,6 abA	2,3 aA	2,1 bA	1,7 aA
		Média	0,5 aC	1,2 aB	3,6 aA	2,6 aA	2,8 aA	1,9 aB
III	9	CHa ₂	0,2 aC*	1,4 aB*	3,1 bA*	2,1 aA	1,8 aA	1,7 aA
	10	LVdf ₂	0,3 aC*	1,6 aB*	4,3 aA*	3,0 aA	2,8 aA	1,7 aA
		Média	0,3 aC	1,5 aB	3,7 aA	2,6 abA	2,3 abAB	1,7 aB

Continua.

Apêndice 4.9. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Cu			Ni			
	Nº	Classificação	A	B	C	A	B	C	
			----- mg kg ⁻¹ -----						
I	1	PVAd ₁	8,7 aA* ⁽²⁾	5,3 aB*	3,9 aB*	3,4 aA	3,2 aA	1,0 aB	
	2	PVd ₁	5,2 bA*	4,3 aA*	4,3 aA*	3,9 aA	2,0 aB	1,0 aB	
	3	SGe	4,4 bA*	4,6 aA*	5,0 aA*	3,1 aA	2,2 aAB	1,4 aB	
		Média	6,1 aA*	4,7 bB*	4,4 aB*	3,5 aA	2,5 aAB	1,1 aB	
II	4	PVd ₂	5,2 aA	5,2 aA	4,5 aA	2,9 aA	3,0 aA	1,2 aA	
	5	PVAd ₂	6,0 aA	5,2 aA	4,9 aA	4,8 aA	2,2 aAB	1,1 aB	
	6	LVdf ₁	5,2 aA	5,5 aA	5,7 aA	1,7 aA	1,6 aA	0,9 aA	
	7	CHa ₁	5,0 aA	5,5 aA	5,6 aA	1,5 aA	1,2 aA	0,9 aA	
	8	LVd	5,2 aA	5,3 aA	4,9 aA	5,1 aA	1,4 aB	0,7 aB	
		Média	5,3 bA*	5,3 abA*	5,1 aA*	3,2 aA	1,9 aAB	0,9 aB	
III	9	CHa ₂	5,6 aA	5,0 bA	5,0 aA	2,7 bA	1,3 aB	0,7 aB	
	1	LVdf ₂	6,3 aA	6,0 aAB	5,0 aB	4,2 aA	1,9 aB	0,8 aB	
		Média	6,0 abA*	5,5 aAB*	5,0 aB*	3,4 aA	1,6 aB	0,8 aB	

Continua.

Apêndice 4.9. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Pb			Zn		
	Nº	Classificação	A	B	C	A	B	C
----- mg kg ⁻¹ -----								
I	1	PVAd ₁	< 1,0	2,4 B*	13,7 aA*	38,5 aC*	126,3 aB*	199,2 bA*
	2	PVd ₁	< 1,0	< 1,0	3,5 b*	42,4 aC*	137,6 aB*	333,8 aA*
	3	SGe	< 1,0	< 1,0	1,7 c*	38,2 aC*	137,9 aB*	326,1 aA*
		Média	< 1,0	2,4 B*	6,3 aA*	39,7 aC	133,9 aB	286,4 aA
II	4	PVd ₂	< 1,0	< 1,0	2,6 ab*	135,0 aB	111,3 aB	413,5 aA
	5	PVAd ₂	1,0 B* ⁽²⁾	< 1,0	3,3 aA*	46,7 aB	123,5 aB	299,8 abA
	6	LVdf ₁	< 1,0	< 1,0	< 1,0	41,4 aB	99,9 aAB	266,6 abA
	7	CHa ₁	< 1,0	< 1,0	1,6 bc*	32,6 aB	87,1 aAB	207,6 bA
	8	LVd	< 1,0	< 1,0	< 1,0	48,8 aB	130,0 aAB	264,4 abA
		Média	1,0 A*	< 1,0	2,5 bA*	60,9 aB	110,4 aB	290,4 aA
III	9	CHa ₂	< 1,0	< 1,0	2,5 a	29,2 aC*	114,9 aB*	218,9 bA*
	10	LVdf ₂	< 1,0	< 1,0	1,3 a	36,3 aC*	150,6 aB*	351,3 aA*
		Média	< 1,0	< 1,0	1,9 b*	32,7 aC	132,8 aB	285,1 aA

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre solos no mesmo grupo de solos, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, entre níveis de metais no mesmo solo, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). *: com interação significativa pela análise fatorial entre solos e níveis de metais no mesmo grupo de solo (p < 0,05).

Apêndice 4.10. Teores de alguns nutrientes na matéria seca das folhas e dos grãos de soja

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Folhas			Grãos			Folhas			Grãos		
	Nº	Classificação	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
			----- P (g kg ⁻¹) -----						----- K (g kg ⁻¹) -----					
I	1	PVAd ₁	0,4	2,0	3,1	4,2	5,7	7,1	12,9	5,0	13,7	17,4	16,4	20,7
	2	PVd ₁	2,2	2,6	2,7	6,4	7,2	6,7	7,2	8,4	12,8	18,7	21,3	20,3
	3	SGe	1,7	1,2	2,0	6,6	6,7	6,6	5,9	4,2	11,6	20,2	19,2	20,5
		Média	1,5	1,9	2,6	5,7	6,6	6,8	8,7	5,9	12,7	18,8	19,0	20,5
II	4	PVd ₂	1,3	1,4	2,7	6,9	7,0	6,8	6,7	4,5	8,5	20,1	20,5	19,6
	5	PVAd ₂	1,7	1,2	1,3	5,7	6,0	6,1	18,1	7,9	7,4	18,6	19,2	19,1
	6	LVdf ₁	1,7	2,2	2,9	7,1	6,4	6,6	15,1	2,6	3,3	20,2	17,6	19,0
	7	CHa ₁	1,1	1,7	1,9	6,3	6,3	6,5	1,0	1,6	1,3	16,9	16,5	17,3
	8	LVd	3,1	4,3	5,6	7,4	7,8	7,5	1,8	1,5	2,1	17,7	18,3	17,9
		Média	1,8	2,2	2,9	6,7	6,7	6,7	8,5	3,6	4,5	18,7	18,4	18,6
III	9	CHa ₂	2,5	2,8	2,9	7,0	6,5	5,9	1,0	1,1	1,1	16,5	15,4	15,8
	10	LVdf ₂	1,7	2,4	3,8	6,3	6,7	7,2	1,6	1,6	9,3	15,0	16,4	20,4
		Média	2,1	2,6	3,4	6,6	6,6	6,6	1,3	1,3	5,2	15,8	15,9	18,1

Continua.

Apêndice 4.10. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Folhas			Grãos			Folhas			Grãos		
	Nº	Classificação	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
			----- Ca (g kg ⁻¹) -----						----- Mg (g kg ⁻¹) -----					
I	1	PVAd ₁	9,2	16,9	8,5	2,5	2,7	2,0	3,1	6,2	2,7	2,5	2,5	2,5
	2	PVd ₁	21,2	25,1	16,5	2,8	3,3	2,6	3,4	2,7	2,1	2,7	2,8	2,5
	3	SGe	24,8	19,8	12,3	3,2	2,9	3,4	3,9	3,7	3,0	2,8	2,7	2,5
		Média	18,4	20,6	12,4	2,9	3,0	2,7	3,5	4,2	2,6	2,7	2,7	2,5
II	4	PVd ₂	21,5	21,5	15,6	3,5	3,8	3,6	4,2	3,3	2,2	2,8	2,8	2,4
	5	PVAd ₂	19,6	19,7	18,6	4,0	3,6	3,4	0,9	2,1	2,1	2,7	2,6	2,5
	6	LVdf ₁	20,4	22,9	22,2	3,4	3,6	3,2	1,3	5,7	3,5	2,8	2,6	2,7
	7	CHa ₁	23,2	23,0	24,6	3,4	3,8	3,3	4,6	7,6	5,0	2,3	2,5	2,4
	8	LVd	24,1	30,0	26,4	3,3	3,9	3,6	4,4	4,5	4,9	2,5	2,5	2,5
		Média	21,7	23,4	21,5	3,5	3,7	3,4	3,1	4,6	3,5	2,6	2,6	2,5
III	9	CHa ₂	25,6	26,0	23,1	3,6	3,9	3,3	6,9	6,8	8,0	2,5	2,3	2,4
	10	LVdf ₂	27,5	29,2	22,3	3,1	3,1	3,1	5,1	6,0	2,8	2,2	2,1	2,4
		Média	26,5	27,6	22,7	3,4	3,5	3,2	6,0	6,4	5,4	2,4	2,2	2,4

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹.

Apêndice 4.11. Teores de alguns nutrientes na matéria seca da parte aérea do trigo (1^o cultivo)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		P (g kg ⁻¹)			K (g kg ⁻¹)			
	Nº	Classificação	Nível	A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		0,4	0,3	0,7	7,7	7,2	6,8
	2	PVd ₁		0,7	0,5	0,8	12,8	9,9	13,8
	3	SGe		0,6	0,6	0,7	9,4	7,1	10,8
		Média		0,5	0,5	0,7	10,0	8,0	10,5
II	4	PVd ₂		0,7	0,7	0,6	9,9	9,0	13,1
	5	PVAd ₂		0,6	0,6	0,5	14,4	10,1	11,2
	6	LVdf ₁		0,9	1,7	1,2	16,7	10,5	7,7
	7	CHa ₁		0,8	0,7	0,6	8,0	7,1	7,3
	8	LVd		0,8	1,9	2,3	4,3	8,7	9,1
		Média		0,7	1,1	1,0	10,7	9,1	9,7
III	9	CHa ₂		0,7	0,5	1,2	5,3	4,9	8,3
	10	LVdf ₂		0,5	0,9	1,1	7,8	8,9	11,7
		Média		0,6	0,7	1,2	6,6	6,9	10,0

Continua.

Apêndice 4.11. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Ca (g kg ⁻¹)			Mg (g kg ⁻¹)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		4,9	3,7	4,5	1,0	0,6	0,4
	2	PVd ₁		2,2	2,5	2,1	0,5	0,5	0,4
	3	SGe		1,7	1,7	2,0	0,7	0,7	0,3
		Média		2,9	2,6	2,9	0,7	0,6	0,4
II	4	PVd ₂		1,5	2,1	2,7	1,0	0,8	0,4
	5	PVAd ₂		1,5	1,7	2,3	0,6	0,6	0,5
	6	LVdf ₁		1,9	2,1	2,1	0,6	0,9	0,8
	7	CHa ₁		2,1	2,1	3,0	1,0	1,0	0,9
	8	LVd		2,6	2,2	2,2	0,9	1,0	0,8
		Média		1,9	2,0	2,5	0,8	0,9	0,7
III	9	CHa ₂		2,2	1,9	2,6	1,1	0,7	1,4
	10	LVdf ₂		3,0	2,3	2,6	0,9	0,9	0,7
		Média		2,6	2,1	2,6	1,0	0,8	1,1

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹.

Apêndice 4.12. Teores de alguns nutrientes na matéria seca da parte aérea do trigo (2º cultivo)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	P (g kg ⁻¹)			K (g kg ⁻¹)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		2,3	2,0	2,5	20,5	18,7	21,1
	2	PVd ₁		2,4	2,6	3,2	16,9	17,4	10,9
	3	SGe		2,3	2,9	3,3	10,3	9,0	10,3
		Média		2,3	2,5	3,0	15,9	15,0	14,1
II	4	PVd ₂		2,6	2,8	2,8	9,7	10,7	8,7
	5	PVAd ₂		2,4	2,5	3,2	9,7	10,0	8,0
	6	LVdf ₁		2,9	2,7	3,3	10,4	8,4	8,9
	7	CHa ₁		2,1	3,0	2,9	9,2	8,5	7,6
	8	LVd		3,1	3,7	3,6	9,9	11,9	10,8
		Média		2,6	2,9	3,2	9,8	9,9	8,8
III	9	CHa ₂		2,8	2,8	3,1	8,2	9,1	9,6
	10	LVdf ₂		2,4	3,4	3,1	9,2	8,9	10,2
		Média		2,6	3,1	3,1	8,7	9,0	9,9

Continua.

Apêndice 4.12. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Ca (g kg ⁻¹)			Mg (g kg ⁻¹)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		0,7	1,3	1,3	0,6	0,5	0,5
	2	PVd ₁		1,4	1,5	1,3	0,7	0,7	0,8
	3	SGe		1,4	1,1	1,5	0,9	1,0	0,8
		Média		1,2	1,3	1,4	0,7	0,7	0,7
II	4	PVd ₂		1,1	1,3	1,9	0,9	1,0	0,9
	5	PVAd ₂		1,3	1,2	1,4	0,8	0,7	0,9
	6	LVdf ₁		1,4	1,5	1,4	1,0	0,9	1,0
	7	CHa ₁		2,0	1,7	1,2	1,0	1,2	0,9
	8	LVd		1,7	1,5	1,6	1,0	1,0	0,9
		Média		1,5	1,5	1,5	0,9	0,9	0,9
III	9	CHa ₂		1,4	1,6	1,4	0,9	1,1	1,4
	10	LVdf ₂		2,4	1,5	2,3	0,9	1,1	1,2
		Média		1,9	1,5	1,8	0,9	1,1	1,3

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹.

Apêndice 4.13. Valores das médias dos teores dos metais determinados anteriormente (na parte aérea e nos grãos do trigo) ⁽¹⁾ e das médias dos teores determinados na parte aérea do trigo (1^o e 2^o cultivos) no trabalho atual ⁽²⁾

Metal	Grupo ⁽³⁾	Nível	Quantidade aplicada ⁽⁴⁾	Teor no tecido (médias)		
				Anteriores ⁽¹⁾		Atual ⁽²⁾
				Grão	Parte aérea	Parte aérea
			mg dm ⁻³	----- mg kg ⁻¹ -----		
Cd	I	A	0,0	0,05	0,25	0,2
		B	0,312	0,17	1,57	1,1
		C	1,25	0,28	2,02	3,1
		Média		0,17	1,28	1,4
	II	A	0,0	0,11	0,37	0,3
		B	0,625	0,26	2,14	1,1
		C	2,5	0,51	4,88	2,9
		Média		0,29	2,47	1,4
	III	A	0,0	0,12	0,39	0,2
		B	1,25	0,37	2,28	1,0
		C	5,0	0,64	5,48	2,8
		Média		0,38	2,72	1,3
Cr	I	C	0,0	0,14	1,3	1,8
		B	62,5	0,20	1,3	1,9
		A	250	0,23	2,6	2,4
		Média		0,19	1,8	2,0
	II	C	0,0	0,11	1,1	2,0
		B	125	0,16	1,3	3,0
		A	500	0,14	1,8	3,3
		Média		0,14	1,4	2,8
	III	C	0,0	0,07	0,8	1,9
		B	250	0,09	0,9	2,4
		A	1.000	0,05	3,4	3,2
		Média		0,07	1,7	2,5

Continua.

Apêndice 4.13. Continuação

Metal	Grupo ⁽³⁾	Nível	Quantidade aplicada ⁽⁴⁾	Teor no tecido (médias)		
				Anteriores ⁽¹⁾		Atual ⁽²⁾
				Grão	Parte aérea	Parte aérea
			mg dm ⁻³	----- mg kg ⁻¹ -----		
Cu	I	C	0,0	3,4	4,6	3,6
		B	17,5	6,1	8,1	4,4
		A	70	6,9	12,8	6,2
		Média		5,4	8,5	4,7
	II	C	0,0	3,6	4,9	4,2
		B	35	5,6	7,1	4,5
		A	140	6,4	11,0	4,6
		Média		5,2	7,7	4,4
	III	C	0,0	3,3	3,8	3,9
		B	70	5,4	6,3	4,2
		A	280	7,1	10,6	5,0
		Média		5,2	6,9	4,3
Ni	I	C	0,0	0,4	2,7	1,3
		B	4,35	3,2	2,6	2,3
		A	17,5	6,6	3,8	3,2
		Média		3,4	3,0	2,3
	II	C	0,0	0,4	1,4	1,4
		B	8,75	2,8	1,8	1,8
		A	35	5,1	3,9	2,7
		Média		2,8	2,4	2,0
	III	C	0,0	0,4	0,7	1,2
		B	17,5	1,2	1,7	2,0
		A	70	2,9	5,2	3,1
		Média		1,5	2,5	2,1

Continua.

Apêndice 4.13. Continuação

Metal	Grupo ⁽³⁾	Nível	Quantidade aplicada ⁽⁴⁾	Teor no tecido (médias)		
				Anteriores ⁽¹⁾		Atual ⁽²⁾
				Grão	Parte aérea	Parte aérea
			mg dm ⁻³	----- mg kg ⁻¹ -----		
Pb	I	A	0,0	0,07	1,7	0,9
		B	62,5	0,11	1,8	2,3
		C	250	0,21	4,0	8,3
		Média		0,13	2,5	3,8
	II	A	0,0	0,07	1,3	1,1
		B	125	0,10	1,2	1,0
		C	500	0,14	2,2	2,4
		Média		0,10	1,6	1,5
	III	A	0,0	0,04	0,9	0,8
		B	250	0,07	1,0	1,1
		C	1.000	0,09	2,0	2,0
		Média		0,07	1,3	1,3
Zn	I	A	0,0	41	14	28
		B	35	63	29	98
		C	140	84	78	241
		Média		63	40	123
	II	A	0,0	39	15	38
		B	70	64	32	99
		C	280	82	61	242
		Média		62	36	126
	III	A	0,0	42	14	21
		B	140	70	41	92
		C	560	91	75	209
		Média		68	43	107

⁽¹⁾ Nos trabalhos conduzidos por Missio (1996) e Scolmeister (1999).

⁽²⁾ Médias da parte aérea do trigo (1º e 2º cultivos) no trabalho atual.

⁽³⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹.

⁽⁴⁾ Em dezembro de 2009, a metade das quantidades dos metais Cd, Cr, Cu, Ni e Zn aplicados em 1994 por Missio (1996) foram adicionadas nas camadas superficiais dos solos (em kg ha⁻¹).

Apêndice 4.14. Atributos químicos da camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	pH em água			P disponível (mg dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		4,8	4,6	4,8	14,5	14,0	24,0
	2	PVd ₁		4,7	4,7	4,6	51,0	60,0	60,5
	3	SGe		4,8	5,0	4,9	69,0	78,0	84,5
		Média		4,8	4,8	4,8	44,8	50,7	56,3
II	4	PVd ₂		5,2	4,9	5,0	46,5	48,5	44,5
	5	PVAd ₂		5,1	4,9	5,0	62,0	50,5	54,5
	6	LVdf ₁		5,5	5,5	5,7	138,0	77,5	113,5
	7	CHa ₁		5,4	5,4	5,4	68,5	69,0	77,0
	8	LVd		5,4	5,5	5,5	343,0	307,5	339,5
		Média		5,3	5,2	5,3	131,6	110,6	125,8
III	9	CHa ₂		5,7	5,7	6,1	183,5	193,5	190,5
	10	LVdf ₂		5,4	5,6	5,5	162,5	205,5	238,0
		Média		5,5	5,6	5,8	173,0	199,5	214,3

Continua.

Apêndice 4.14. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	K disponível (mg dm ⁻³)			S extraível (mg dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		11,5	10,5	9,0	2,6	3,2	2,9
	2	PVd ₁		24,5	15,5	19,5	2,6	3,5	3,0
	3	SGe		28,5	26,0	36,5	3,7	4,2	3,8
		Média		21,5	17,3	21,7	3,0	3,6	3,2
II	4	PVd ₂		33,5	26,0	30,5	3,3	4,3	3,6
	5	PVAd ₂		77,0	42,5	47,5	2,7	2,9	2,2
	6	LVdf ₁		96,5	33,5	49,5	2,7	4,4	4,6
	7	CHa ₁		41,0	29,0	42,5	5,7	6,2	7,8
	8	LVd		27,5	40,0	48,0	4,3	4,5	4,4
		Média		55,1	34,2	43,6	3,7	4,4	4,5
III	9	CHa ₂		22,5	19,0	18,5	6,9	7,2	6,5
	10	LVdf ₂		72,5	54,0	48,5	4,4	4,9	5,2
		Média		47,5	36,5	33,5	5,6	6,0	5,9

Continua.

Apêndice 4.14. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Na trocável (mg dm ⁻³)			Mn trocável (mg dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		3,0	3,0	2,5	4,0	4,0	14,0
	2	PVd ₁		3,0	3,0	3,0	5,5	13,0	6,5
	3	SGe		4,5	6,0	4,5	12,5	32,0	44,5
		Média		3,5	4,0	3,3	7,3	16,3	21,7
II	4	PVd ₂		4,5	4,0	4,0	9,5	10,0	10,5
	5	PVAd ₂		4,0	3,5	3,5	5,5	10,5	9,0
	6	LVdf ₁		6,0	9,5	9,0	17,0	21,0	55,5
	7	CHa ₁		15,5	16,5	11,0	11,0	10,0	19,0
	8	LVd		11,0	9,5	8,5	7,5	6,5	6,5
	Média		8,2	8,6	7,2	10,1	11,6	20,1	
III	9	CHa ₂		18,5	16,5	16,5	1,5	2,0	1,5
	10	LVdf ₂		9,0	9,0	8,0	17,0	7,5	9,0
		Média		13,8	12,8	12,3	9,3	4,8	5,3

Continua.

Apêndice 4.14. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	CTC (cmol _c dm ⁻³)			Ca trocável (cmol _c dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		2,1	2,1	2,0	0,5	0,5	0,5
	2	PVd ₁		3,7	4,0	3,7	1,0	1,2	1,1
	3	SGe		6,7	6,7	6,3	2,8	2,7	2,4
		Média		4,2	4,3	4,0	1,4	1,4	1,3
II	4	PVd ₂		8,8	8,6	8,0	3,7	3,4	3,1
	5	PVAd ₂		7,2	7,1	6,5	2,9	2,7	2,6
	6	LVdf ₁		12,3	13,0	13,2	6,6	7,3	7,3
	7	CHa ₁		18,6	18,9	18,6	9,6	11,3	10,0
	8	LVd		14,2	13,8	14,4	7,6	7,6	7,8
		Média		12,2	12,3	12,1	6,1	6,4	6,1
III	9	CHa ₂		28,4	29,3	30,4	16,9	17,6	18,9
	10	LVdf ₂		17,5	17,2	16,3	9,0	9,8	9,4
		Média		22,9	23,3	23,3	12,9	13,7	14,1

Continua.

Apêndice 4.14. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Mg trocável (cmol _c dm ⁻³)			Al trocável (cmol _c dm ⁻³)		
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C
I	1	PVAd ₁		0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
	2	PVd ₁		0,1	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3
	3	SGe		0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3
		Média		0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
II	4	PVd ₂		1,0	0,6	0,5	0,2	0,3	0,3
	5	PVAd ₂		0,6	0,6	0,6	0,3	0,4	0,3
	6	LVdf ₁		1,1	1,2	1,3	0,0	0,2	0,0
	7	CHa ₁		1,6	1,4	1,6	0,2	0,2	0,2
	8	LVd		1,1	1,0	1,1	0,2	0,1	0,0
		Média		1,1	1,0	1,0	0,2	0,2	0,1
III	9	CHa ₂		1,8	1,5	5,4	0,0	0,0	0,0
	10	LVdf ₂		1,5	2,1	1,6	0,3	0,0	0,2
		Média		1,6	1,8	3,5	0,1	0,0	0,1

⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹.

Apêndice 4.15. Teores de metais na camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2º cultivo)

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Cd semitotal			Cr semitotal								
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C						
----- mg kg ⁻¹ -----															
I	1	PVAd ₁		< 0,20	< 0,20	< 0,20	164,0	cA*	43,7	aB*	5,6	aC*			
	2	PVd ₁		< 0,20	< 0,20	0,54	bA*	191,4	bA*	56,0	aB*	5,1	aC*		
	3	SGe		< 0,20	0,25	B*	1,33	aA*	215,7	aA*	59,9	aB*	10,9	aC*	
		Média		< 0,20	0,25	cA*	0,93	cA*	190,4	cA*	53,2	cB*	7,2	aB*	
II	4	PVd ₂		< 0,20	0,92	aB*	2,49	cA*	442,1	cA	140,2	aB	16,7	aC	
	5	PVAd ₂		< 0,20	0,73	aB*	2,69	bcA*	487,8	bcA	129,5	aB	15,9	aC	
	6	LVdf ₁		< 0,20	1,39	aB*	4,35	aA*	548,1	abA	163,7	aB	51,2	aC	
	7	CHa ₁		0,20	aC* ⁽²⁾	1,21	aB*	4,21	aA*	582,2	aA	175,3	aB	20,1	aC
	8	LVd		0,36	aB*	1,08	aB*	3,53	abA*	555,5	abA	154,8	aB	29,7	aC
		Média		0,28	aC*	1,07	bB*	3,46	bA*	523,1	bA*	152,7	bB*	26,7	aC*
III	9	CHa ₂		0,32	aC*	3,37	aB*	12,39	aA*	1.372,2	aA*	361,3	aB*	28,6	aC*
	10	LVdf ₂		0,30	aB*	2,49	aB*	8,71	bA*	1.229,6	bA*	332,5	aB*	29,7	aC*
		Média		0,31	aC*	2,93	aB*	10,55	aA*	1.300,9	aA*	346,9	aB*	29,2	aC*

Continua.

Apêndice 4.15. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Cu semitotal			Ni semitotal								
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C						
----- mg kg ⁻¹ -----															
I	1	PVAd ₁		41,7	cA* ⁽²⁾	11,6	bB*	1,9	aC*	1,7	cA*	0,9	bA*	< 0,4	
	2	PVd ₁		54,0	bA*	16,8	aB*	2,0	aC*	4,0	bA*	2,1	bB*	0,7	bB*
	3	SGe		65,5	aA*	19,9	aB*	5,6	aC*	9,7	aA*	4,6	aB*	2,1	aC*
		Média		53,8	cA*	16,1	cB*	3,2	cB*	5,1	cA*	2,5	cA*	1,4	aA*
II	4	PVd ₂		130,9	bA*	40,1	bB*	5,3	bC*	21,9	cdA*	9,3	cB*	2,5	bC*
	5	PVAd ₂		150,5	bA*	39,7	bB*	4,2	bC*	14,9	dA*	7,5	cB*	2,6	bB*
	6	LVdf ₁		233,5	aA*	77,3	aB*	41,0	aC*	60,7	aA*	32,5	aB*	22,2	aC*
	7	CHa ₁		227,7	aA*	90,1	aB*	36,6	abC*	40,9	bA*	18,3	bB*	7,2	bC*
	8	LVd		201,0	aA*	65,6	abB*	23,0	abC*	29,5	cA*	15,1	bcB*	8,7	bB*
		Média		188,7	bA*	62,6	bB*	22,0	bC*	33,6	bA*	16,5	bB*	8,6	aB*
III	9	CHa ₂		500,1	aA	157,0	aB	24,9	aC	90,3	aA*	37,3	aB*	6,3	aC*
	10	LVdf ₂		485,9	aA	197,6	aB	83,8	aC	58,0	bA*	30,2	aB*	11,0	aB*
		Média		493,0	aA*	177,3	aB*	54,4	aC*	74,2	aA*	33,7	aB*	8,7	aC*

Continua.

Apêndice 4.15. Continuação

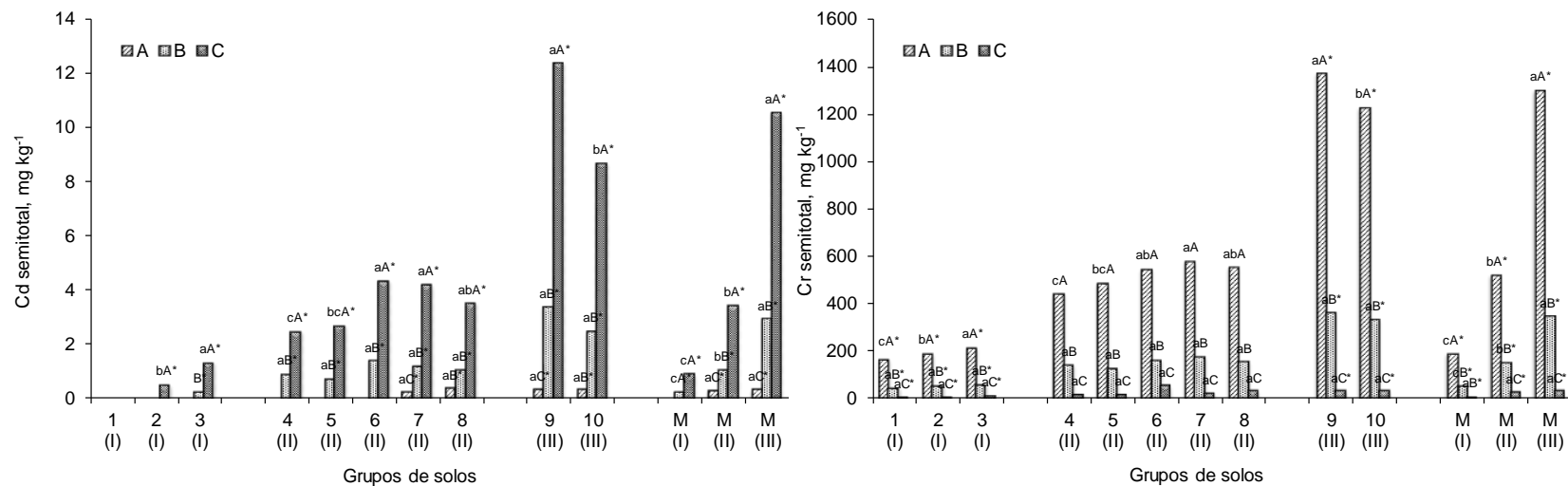
Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Pb semitotal						Zn semitotal					
	Nº	Classificação		A		B		C		A		B		C	
----- mg kg ⁻¹ -----															
I	1	PVAd ₁		3,0	aC* ⁽²⁾	29,1	bB*	121,1	bA*	< 2,0		7,5	bA*	15,0	cA*
	2	PVd ₁		6,0	aC*	41,6	abB*	134,7	bA*	6,3	aB*	19,6	bB*	41,7	bA*
	3	SGe		12,5	aC*	54,7	aB*	198,5	aA*	12,6	aC*	37,2	aB*	100,0	aA*
		Média		7,2	aC*	41,8	cB*	151,4	cA*	9,5	bB*	21,4	cAB*	52,2	cA*
II	4	PVd ₂		11,1	aC*	95,7	bcB*	281,2	cA*	12,4	aC*	64,9	bcB*	150,1	cA*
	5	PVAd ₂		15,6	aC*	91,7	bcB*	304,2	cA*	15,4	aB*	58,9	cB*	168,4	cA*
	6	LVdf ₁		21,1	aC*	90,6	cB*	350,2	bA*	46,9	aC*	120,2	abB*	296,4	bA*
	7	CHa ₁		31,6	aC*	136,0	aB*	443,3	aA*	58,1	aC*	161,5	aB*	374,0	aA*
	8	LVd		19,6	aC*	122,1	abB*	358,7	bA*	51,9	aC*	123,2	abB*	285,3	bA*
		Média		19,8	aC*	107,2	bB*	347,5	bA*	36,9	bC*	105,8	cB*	254,8	bA*
III	9	CHa ₂		23,2	aC	252,2	aB	964,3	aA	48,9	aC*	239,2	bB*	756,1	aA*
	10	LVdf ₂		32,9	aC	250,9	aB	917,4	aA	95,7	aC*	297,6	aB*	722,6	aA*
		Média		28,0	aC*	251,5	aB*	940,9	aA*	72,3	aC*	268,4	aB*	739,3	aA*

Continua.

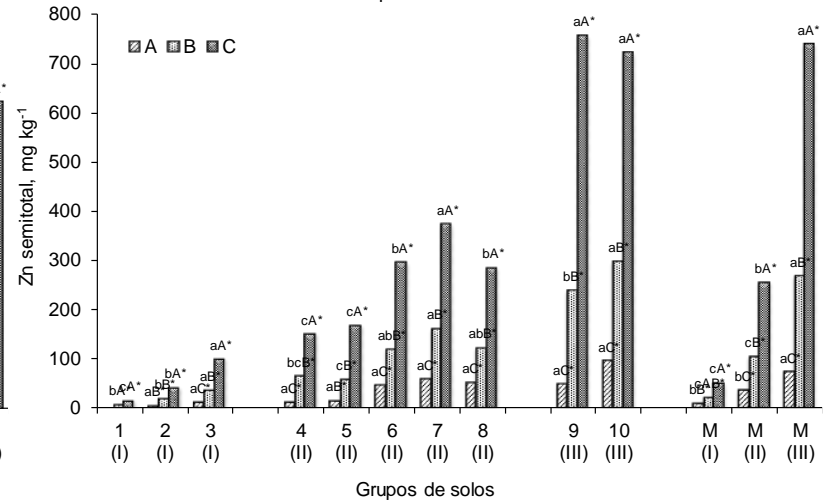
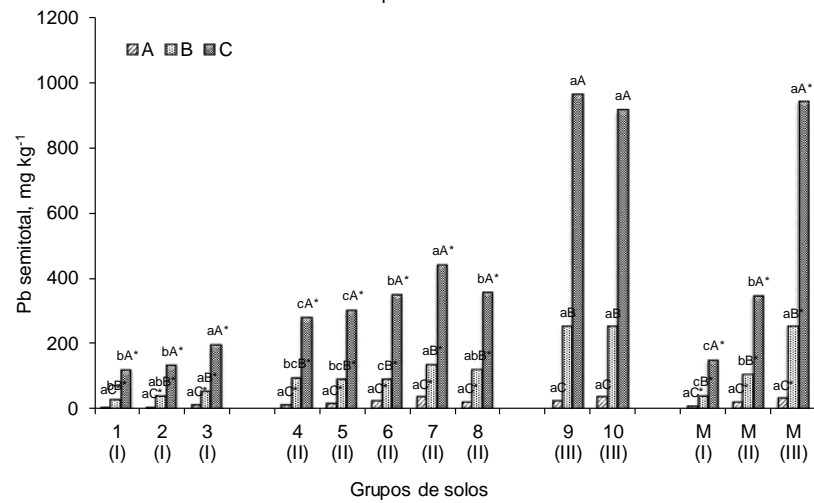
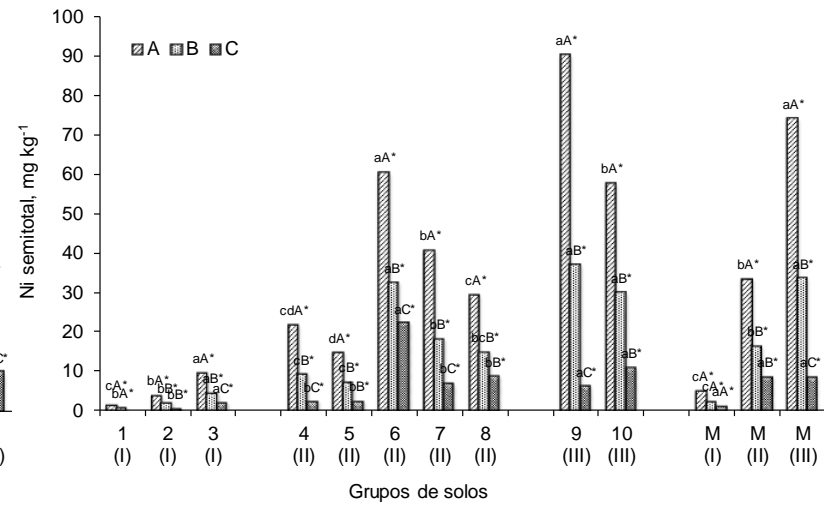
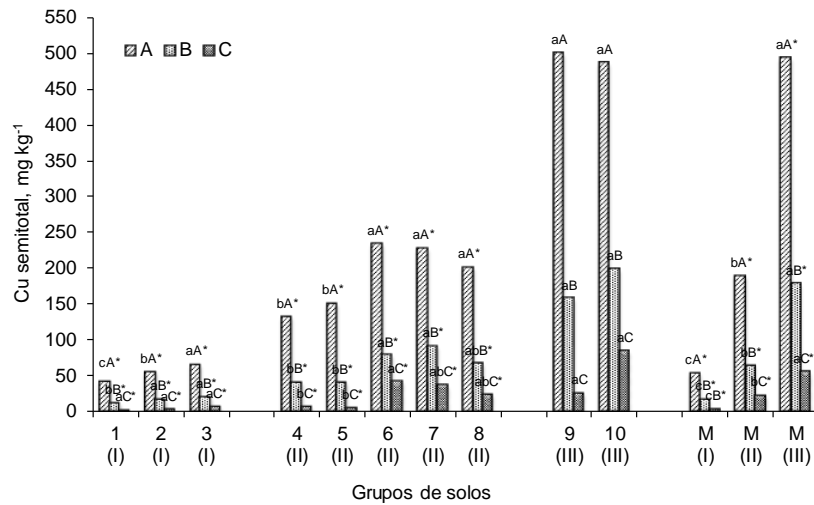
Apêndice 4.15. Continuação

Grupo ⁽¹⁾	Solo		Nível	Cu extraível						Zn extraível				
	Nº	Classificação		A	B	C	A	B	C					
----- mg kg ⁻¹ -----														
I	1	PVAd ₁	28,0	cA* ⁽²⁾	9,1	aB*	1,5	aC*	1,8	aA*	3,8	bA*	6,7	cA*
	2	PVd ₁	34,5	bA*	11,5	aB*	1,3	aC*	1,8	aB*	7,2	bB*	27,0	bA*
	3	SGe	41,0	aA*	12,0	aB*	1,7	aC*	4,3	aC*	17,5	aB*	72,5	aA*
		Média	34,5	cA*	10,9	bB*	1,5	aB*	2,6	aB*	9,5	bAB*	35,4	cA*
II	4	PVd ₂	86,0	aA*	31,5	aB*	1,6	aC*	3,4	aC*	36,0	aB*	124,0	bA*
	5	PVAd ₂	82,5	aA*	21,0	abB*	2,4	aC*	4,5	aC*	22,0	aB*	83,0	cA*
	6	LVdf ₁	63,5	bcA*	16,0	abB*	3,0	aC*	7,1	aC*	34,5	aB*	146,5	aA*
	7	CHa ₁	49,5	cA*	16,5	abB*	2,7	aC*	4,3	aC*	27,5	aB*	122,0	bA*
	8	LVd	74,0	abA*	15,5	bB*	2,3	aC*	6,2	aC*	26,0	aB*	114,5	bA*
		Média	71,1	bA*	20,1	bB*	2,4	aC*	5,1	aB*	29,2	bB*	118,0	bA*
III	9	CHa ₂	109,	bA	26,0	aB	1,2	aB	4,1	aB	64,0	aB	289,0	aA
	10	LVdf ₂	158,	aA	40,0	aB	5,7	aB	11,0	aB	80,0	aB	349,5	aA
		Média	133,	aA*	33,0	aB*	3,4	aC*	7,6	aC*	72,0	aB*	319,3	aA*

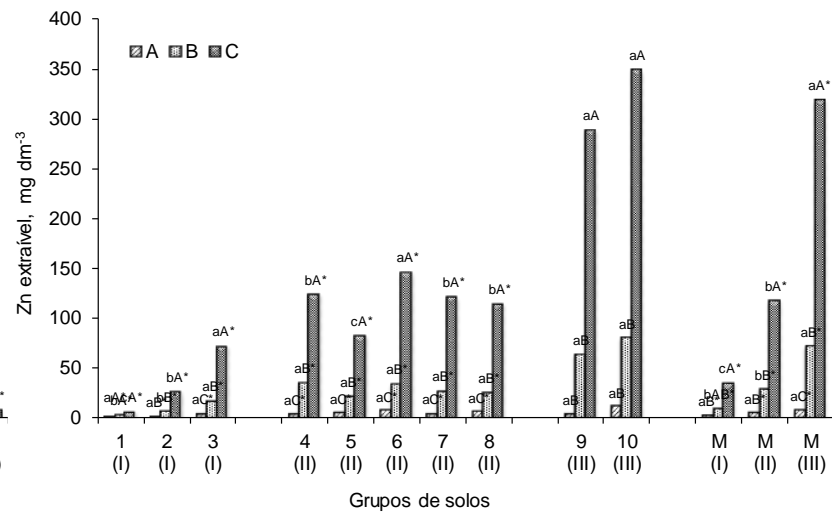
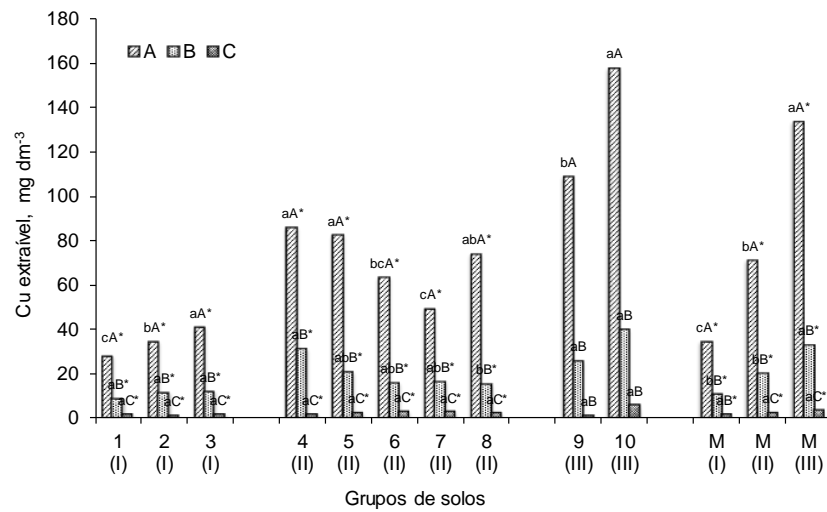
⁽¹⁾ Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre solos no mesmo grupo de solos, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, entre níveis de metais no mesmo solo, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). *: com interação significativa pela análise fatorial entre solos e níveis de metais no mesmo grupo de solo (p < 0,05).



Apêndice 4.16. Teores de metais na camada superficial (0-20 cm) dos solos amostrados após o cultivo de trigo (2^o cultivo). Grupo de solo: (I) Solos com teor de argila < 200 g kg⁻¹; (II) Solos com teor de argila de 200 a 400 g kg⁻¹; (III) Solos com teor de argila > 400 g kg⁻¹. Médias seguidas pela mesma letra minúscula entre grupos de solos e médias seguidas pela mesma letra maiúscula entre níveis de metais no mesmo grupo de solos não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p < 0,05). *: com interação significativa pela análise fatorial entre grupos de solos e níveis de metais (p < 0,05).



Apêndice 4.16. Continuação



Apêndice 4.16. Continuação

5. CONCLUSÕES GERAIS

No estudo do Capítulo II referente à fertilidade natural e aos teores de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn), em valores médios, comparados com os valores de referência de qualidade (VRQs), conforme sugerido pela Resolução CONAMA nº 420/2009, determinados em solos do Estado do Rio Grande do Sul (Brasil), amostrados em áreas sem prévia atividade antrópica aparente, em cinco grupos de solos, conforme o seu material geológico de formação, as principais conclusões foram: os valores médios dos teores de P disponível foram médios na maioria dos solos, sendo, no entanto, de altos a muito altos em K disponível; as médias da acidez total e da capacidade de troca de cátions foram mais altas nos solos do grupo 1; os teores médios de Zn, Cu e S extraíveis foram altos em todos os solos; as médias dos óxidos de Fe foram mais altas nos solos formados sobre basalto do que nos outros solos; os teores médios de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn) foram mais altos nos solos do grupo 1 do que nos outros grupos de solos (2 a 5); os teores médios de Hg, no entanto, foram semelhantes em todos os grupos de solos; os coeficientes de correlação de Spearman foram mais altos e positivos entre os metais (à exceção de Cd e Hg) e os atributos do solo argila, Fe_d e Cu extraível; alta correlação positiva foi também determinada entre Cu e Zn com carbono orgânico; e, os VRQs para Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn, determinados de acordo com a Resolução CONAMA nº 420/2009, seguiram a mesma tendência dos teores médios de metais.

No estudo do Capítulo III referente ao cultivo de plantas (soja e trigo) em solos com diferentes teores de argila com a adição de sais inorgânicos de

alguns metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), as principais conclusões foram: o rendimento de grãos de soja cultivada após a reaplicação dos metais em solos arenosos diminuiu com a adição da maior dose dos mesmos; o rendimento de matéria seca da parte aérea e de grãos dos dois cultivos de trigo seguintes não foi afetado pela aplicação dos metais; os teores dos metais na parte aérea das plantas de soja e de trigo, em geral, aumentaram conforme as doses aplicadas, atingido teores tóxicos nos tratamentos com a maior dose de Zn; a translocação dos metais da parte aérea para os grãos dos cultivos foi, em média, alta a muito alta para Cu, Ni e Zn, baixa para Cd e Cr e muito baixa para Pb; e, a absorção dos metais pelas plantas diminuiu em mais de 90 % para Pb, 71 %, em média, para Cd e Zn e 42 %, em média, para Cr, Cu e Ni nos solos argilosos ($> 400 \text{ g kg}^{-1}$ de argila).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU JUNIOR, C.H; NOGUEIRA, T.A.R. Determinação de elementos potencialmente tóxicos por espectrometria de massas com plasma (ICP-MS): solução ou problema? In: COSCIONE, A.R.; NOGUEIRA, T.A.R.; PIRES, A.M.M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 225-264.

ALCÂNTARA, M.A.K. et al. Mineralização do nitrogênio em solos tratados com lodos de curtume. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 4, p. 547-555, 2007.

ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: TORRADO-VIDAL, P. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p. 1-42. v. 4.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 3. ed. Ontario: Springer, 2010. 613 p.

ALMEIDA JÚNIOR, A.B. **Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Estado da Paraíba**. 2014. 93 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.

ALMEIDA JÚNIOR, A.B. et al. Background and reference values of metals in soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 40, p. 1-13, 2016.

ALRS. ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Lei nº 7.691, de 07 de julho de 1982. Dispõe sobre os efluentes do Polo

Petroquímico do Sul. Palácio Piratini, em Porto Alegre, 7 jul. 1982. Disponível em:
<[http://www.al.rs.gov.br/legis/M010/M0100018.asp?Hid_IdNorma=24484&Text
o=&Origem=1](http://www.al.rs.gov.br/legis/M010/M0100018.asp?Hid_IdNorma=24484&Texto=&Origem=1)>. Acesso em: 30 set. 2016.

ALTHAUS, D. et al. Teores naturais de metais pesados em solos do Estado do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: [s.n.], 2013.

ANDREOLI, C.V. et al. **Uso e manejo de lodo de esgoto na agricultura.** Curitiba: SANEPAR/PROSAB, 1999. 97 p.

ANDREOLI, C.V.; PEGORINI, E.S.; FERNANDES, F. Disposição do lodo no solo. In: ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M.V.; FERNANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final.** Belo Horizonte: DESA, SANEPAR, 2001. p. 319-398. v. 1.

ARAÚJO, J.C.T.; NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 977-985, 2005.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium.** Atlanta: Public Health Service, U.S., 2012. Department of Health and Human Services.

BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 264, n. 1-2, p. 127-139, 2001.

BAVARESCO, J. **Dinâmica do cromo em solos fertilizados com proteína hidrolisada de couro.** 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BIANCHIN, L. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo.** 2011. 127 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BINI, C. et al. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 109, n. 1-3, p. 125-133, 2011.

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

BIONDI, C.M. et al. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 3, p. 1057-1066, 2011a.

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRICIO NETA, A.B. Teores naturais de bário em solos de referência do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 5, p. 1819-1826, 2011b.

BITTENCOURT, S. et al. Uso agrícola de lodo de esgoto no Estado do Paraná. In: COSCIONE, A.R.; NOGUEIRA, T.A.R.; PIRES, A.M.M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 281-300.

BUSCHLE, B.N. **Valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná**. 2013. 41 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 2009. 304 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CASTILHOS, D.D. **Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente ao solo**. 1998. 197 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

CANALI, S.; TITTARELLI, F.; SEQUI, P. **Chromium environmental issues**. Milano: Franco Angeli, 1997. 295 p.

CEC. COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Council directive on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC). **Official Journal of the European Communities**, Luxemburg, v. 50, n. 181, p. 5-12, 1986.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd56/tabela-valores.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd56/tabela-valores.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Norma Técnica P4.230**. Aplicação de lodos sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas - critérios para projeto e operação: manual técnico. São Paulo: CETESB, 1999. 33 p.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. 2006a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 380, de 31 de outubro de 2006. 2006b. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res38006.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420/2009, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

COPAM. CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

COSTA, C.N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 126 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

COSTA, C.N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E.J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Genesis, 2010. p. 197-231.

COSTA, W.P.L.B. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. 2013. 121 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

DoE/NWC. DEPARTMENT OF THE ENVIRONMENT/NATIONAL WATER COUNCIL. **Report of the standing committee on the disposal of sewage sludge**. London: [s.n.], 1981. p. 44-58. (Standing Technical Committee Reports, 20).

DOMASZAK, S.C. **Efeito imediato e residual da aplicação de resíduos de curtume nas plantas em três solos**. 2000. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

DUFFUS, J. "Heavy metals" - a meaningless term? **Pure and applied chemistry**, Durham, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

e-CFR. ELECTRONIC CODE OF FEDERAL REGULATIONS. **Standards for the use or disposal of sewage sludge**. Code of Federal Regulations, 40, Part 503. Disponível em: <www.ecfr.gov/>. Acesso em: 24 set. 2016.

ELKHATIB, E.A.; HERN, J.L.; STANLEY, T.E. A rapid centrifugation method for obtaining soil solution. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, n. 3, p. 578-583, 1987.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2013. 353 p.

FABRÍCIO NETA, A.B. **Teores naturais de metais pesados em solos da Ilha de Fernando de Noronha**. 2012. 49 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2012.

FADIGAS, F.S. et al. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agricola**, São Paulo, v. 67, n. 1, p. 53-59, 2010.

FADIGAS, F.S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 3, p. 699-705, 2006.

FEPAM. FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. Portaria FEPAM nº 85/2014. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>>. Acesso em: 29 mai. 2016.

FERREIRA, A.S. **Efeitos de resíduos de curtume e carbonífero nas plantas e no solo**. 1998. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

FERREIRA, A.S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 755-763, 2003.

GAIVIZZO, L.H.B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial**. 2001. 125 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GIASSON, E.; TEDESCO, M.J. Classificação das terras e quantidades máximas de metais pesados a adicionar por lodo de esgoto. In: COSCIONE, A.R.; NOGUEIRA, T.A.R.; PIRES, A.M.M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto**: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 171-196.

GUILHERME, L.R. Poluição do solo e qualidade ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1999, Brasília, DF. **Anais...** Brasília: [s.n.], 1999.

GUILHERME, L.R.G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p. 345-390. v. 4.

HAMMER, Ø.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia electronica**, Los Angeles, v. 4, n. 1, p. 1-9, 2001.

HOODA, P.S. **Trace elements in soils**. London: Wiley, 2010. 596 p.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina**. 2011. 70 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2011.

IAP. INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Instrução normativa para utilização agrícola de lodo de estação de tratamento de esgoto**. Curitiba: IAP, 2003. 45 p.

IAP. INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Instrução técnica CEP/DTA nº 001/2002, de 07 de maio de 2002**. Dispõe sobre a utilização agrícola de lodo de estação de tratamento de esgoto sanitário. Curitiba: IAP, 2002.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 505 p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. Ontario: Springer, 2007. 550 p.

KLAMT, E.; TEDESCO, M.J.; COCO, N.P. **Levantamento semidetalhado dos solos da área destinada ao descarte de efluentes líquidos de Polo Petroquímico (município de Triunfo, RS)**. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS/Magna Engenharia, 1982. 42 p.

KONRAD, E.E.; CASTILHOS, D.D. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 257-265, 2002.

KRAY, C.H. **Efeitos da aplicação e da reaplicação de resíduos carbonífero e de curtume no solo e nas plantas**. 2001. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

KRAY, C.H. et al. Tannery and coal mining waste disposal on soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, p. 2877-2882, 2008.

LEMOS, R.C. et al. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife: Ministério da Agricultura/DNPA/DPP, 1973. 431 p. (Boletim Técnico, 30).

LOGAN, T.J.; HARRISON, B.J. Physical characteristics of alkaline stabilized sewage sludge (N-Viro Soil) and their effects on soil physical properties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n. 1, p. 153-164, 1995.

LUCCHESI, L.A.C. et al. Curitiba: reciclagem agrícola de lodos de esgoto tratados pelo processo N-Viro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (ICTR), 2004, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: [s.n.], 2004.

MAGNA ENGENHARIA. **Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos do Pólo Petroquímico do Sul - SITEL/CORSAN-RS**. Disponível em: <<http://www.magnaeng.com.br/>>. Acesso em: 24 set. 2016.

MANTOVANI, A. **Composição química de solos contaminados por cobre: formas, sorção e efeito no desenvolvimento de espécies vegetais**. 2009. 165 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MATTOS, A.G. **Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da Região do Médio Paraíba - RJ**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P. Valores de referência de qualidade para elementos traço nos solos de Minas Gerais e Espírito Santo: os bastidores de

uma experiência. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 1, p. 12-17, 2013.

MELO JUNIOR, G. **Argumentos em favor do percentil 90 na atual proposta de Resolução do CONAMA**. [S.l.]: Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/FE4582B1/CONAMA_11-12-2008-UFRN1.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2016.

MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiological Reviews**, Bethesda, v. 49, n. 2, p. 163-239, 1969.

MISSIO, E. **Avaliação da disponibilidade de alguns metais pesados para as plantas**. 1996. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

NOGUEIRA, T.A.R. **Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão**. 2012. 158 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, Química na Agricultura e no Ambiente, Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2012.

NOLAN, W. **Design, operation and monitoring sludge and application system**. Project for CORSAN/COPEL wastewater treatment facility. Oklahoma: Wilson Nolan Inc., 1982. 102 p.

N-VIRO. N-VIRO INTERNATIONAL CORPORATION. **N-Viro**. Disponível em: <<http://www.nviro.com/index.html>>. Acesso em: 18 nov. 2016.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; CHIARADIA, J.J. Uso agrícola de lodo de esgoto no Estado de São Paulo - Estudo de caso. In: COSCIONE, A.R.; NOGUEIRA, T.A.R.; PIRES, A.M.M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 301-314.

PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. **Land application of sludge: food chain implications**. Chelsea: Lewis Publisher, 1987. 168 p.

PAIS, I.; BENTON JONES, J.Jr. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223 p.

PAYE, H.S. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo**. 2008. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

PAYE, H.S. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 2041-2051, 2010.

PIERANGELI, M.A.P. et al. Valores de referência de elementos-traço em solos do Estado de Mato Grosso: estudo preliminar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: [s.n.], 2013.

POLO PETROQUÍMICO. **Polo Petroquímico do Sul**. Disponível em: <<http://www.falecomopolo.com.br/>>. Acesso em: 24 set. 2016.

PRESTON, W. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 1028-1037, 2014.

QUADRO, M.S. **Crescimento de plantas e modificações de propriedades do solo após várias aplicações de resíduos de curtume e carbonífero**. 2008. 179 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RODRIGUES, A.L.M. et al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: CONGRESSO DA IULTCS, 22., 1993, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre: [s.n.], 1993.

SANTOS, S.N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências - Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2011.

SANTOS, V.P. **Modificações de solo e plantas após duas décadas da aplicação de lodo proveniente da ETE do SITEL do Polo Petroquímico (Triunfo, RS)**. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SANTOS, S.N.; ALLEONI, L.R.F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, Maine, v. 185, n. 7, p. 5737-5748, 2013.

SBCS/NRS. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO/NÚCLEO REGIONAL SUL. COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: SBCS/NRS, 2004. 400 p.

SBCS/NRS. SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO/NÚCLEO REGIONAL SUL. COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE. **Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 11. ed. Santa Maria: SBCS/NRS, 2016. 376 p.

SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 1999. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SELBACH, P.A. et al. Descarte e biodegradação de lodo de curtume no solo. **Revista do Couro**, Estância Velha, v. 4, p. 51-62, 1991.

SEMA. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução nº 001/07- SEMA**. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Disponível em: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/mandrade/cursos/bacharelado-e-licenciatura-emquimica-tecnologica/areascontaminadas/legislacao/resolucao_sema_pr_001_07.pdf/at_download/file>. Acesso em: 18 nov. 2016.

SEMA. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução nº 021/09 - SEMA**. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/file/legislacao_ambiental/legislacao_estadual/resolucoes/resolucao_sema_21_2009_licenciamento_padroes_ambientais_saneamento.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2016.

SERRAT, B.M. et al. Lodo de esgoto higienizado por processo alcalino no pH de solos da Região Metropolitana de Curitiba: Uma análise comparativa da taxa de aplicação máxima anual. **Synergismus scyentifica UTFPR**, Pato Branco, v. 4, n. 1, 2009.

SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, n. 2, p. 415-423, 1992.

SILVA, F.A.Z. **Assistat - Assistência Estatística**. Universidade Federal de Campina Grande. Disponível em: <<http://www.assistat.com/>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

SILVA, S. **Agricultural use of leather working residues: as means of energy saving and environmental protection**. Milão: UNIC, 1989. 60 p.

SILVA, W.R. et al. Valores de referência de qualidade para os metais pesados Ag, Cr, Co, Cu, Sb e V em solos do Estado do Rio Grande do Norte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: [s.n.], 2013.

SILVA, Y.J.A.B. et al. Watershed-scale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, Maine, v. 187, n. 558, p. 1-10, 2015.

SIMON, N.Z.; BALDASSO, M.L.; GAZEN, A.I. Sistema de disposição final de efluentes do SITEL sobre o solo - Critérios de projeto e primeiros resultados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., 1985, Maceió, AL. **Anais...** Maceió: [s.n.], 1985. 61 p. (não publicado).

SITEL/CORSAN. SUPERINTENDÊNCIA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS E RESÍDUOS SÓLIDOS/COMPANHIA RIOGRANDENSE DE SANEAMENTO. **SITEL**. Disponível em: <<http://www2.corsan.com.br/sitel/www/>>. Acesso em: 24 set. 2016.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

SOCCOL, V.T. et al. Organismos patogênicos presentes em lodo de esgoto a ser aplicado no solo e a Resolução nº 375 do CONAMA. In: COSCIONE, A.R.; NOGUEIRA, T.A.R.; PIRES, A.M.M. (Ed.). **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA**. Botucatu: FEPAF, 2010. p. 83-111.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008. 329 p.

TEDESCO, M.J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim Técnico de Solos, 5).

TEDESCO, M.J. et al. Long term effects of petrochemical activated sludge on plants and soil. Modification of soil properties. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WASTE MANAGEMENT IN THE CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES. NEW TECHNOLOGIES AND PRACTICES FOR WASTE MINIMIZATION, 3., 1993a, Salvador, BA. **Anais...** Salvador: [s.n.], 1993a. p. 237-243. v. 2. Pré-prints.

TEDESCO, M.J. et al. Long term effects of petrochemical activated sludge on plants and soil. Plant growth and metals absorption. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WASTE MANAGEMENT IN THE CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES. NEW TECHNOLOGIES AND PRACTICES FOR WASTE MINIMIZATION, 3., 1993b, Salvador, BA. **Anais...** Salvador: [s.n.], 1993b. p. 371-378. v. 1. Pré-prints.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; GIASSON, E. **Avaliação do sistema de aplicação de lodo no solo (Fazenda de Lodo) do SITEL/CORSAN**. Porto Alegre: [s.n.], 2004a. 48 p. Relatório Técnico de consultoria para CSD - Geoclock Ltda.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; GIASSON, E. **Avaliação do sistema de disposição final no solo de efluente líquido produzido pelo SITEL/CORSAN**. Porto Alegre: [s.n.], 2004b. 34 p. Relatório Técnico de consultoria para CSD - Geoclock Ltda.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; SIMON, Z. **Efeito residual da aplicação do lodo de estação de tratamento do SITEL/CORSAN nas plantas e no solo**. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1993c. 38 p. Relatório final.

TEIXEIRA, J.A.O.S. **Descarte de resíduos de curtume no solo**. 1981. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1981.

USDA. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Soil survey manual. Soil survey staff**. Washington: USDA, 1951. 503 p. (USDA Handbook, 18).

USDA. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Soil survey manual. Soil survey staff.** Washington: USDA, 1993. 315 p. (USDA Handbook, 18).

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Standards for the use and disposal of sewage sludge** (Code of Federal Regulations, 40, parts 257, 403 and 503) - Final rule. 204+69 p. and **Phased-in submission of sewage sludge permit application** (Revisions to Code of Federal Regulation, 40, Parts 122, 123 and 501) - Final rule. 19 p. 1993 (em forma de disquete).

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technical background document for soil screening guidance.** Draft review. Washington: USEPA, 1994. p. (EPA/540/R-94/106).

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technical support document for land application of sewage sludge.** Lexington: Office of Water, 1992.

U.S. UNITED STATES. **Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act of 1980 - CERCLA (Superfund).** P.L. 107-377, December 31, 2002. 2002 a. Disponível em: <<http://www.epw.senate.gov/cercla.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2016.

U.S. UNITED STATES. **Federal Water Pollution Control Act (Clean Water Act).** P.L. 107-303, November 27, 2002. 2002 b. Disponível em: <<http://www.epw.senate.gov/water.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2016.

U.S. UNITED STATES. **Ocean Dumping Ban Act.** P.L. 100-688, title I, November 18, 1988. Disponível em: <<https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/STATUTE-102/pdf/STATUTE-102-Pg4139.pdf>>. Acesso em: 24 set. 2016.