

AEANE PICOLOTTO

**ANÁLISE DOS TEORES DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS NO SOLO DE SERAFINA
CORRÊA - RS**

Passo Fundo

2020

AEANE PICOLOTTO

**ANÁLISE DOS TEORES DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS NO SOLO DE SERAFINA
CORRÊA - RS**

Proposta para Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao curso de Engenharia Ambiental da Universidade de Passo Fundo, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Iziqiel Cecchin

Passo Fundo

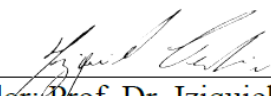
2020

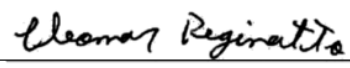
AEANE PICOLOTTO

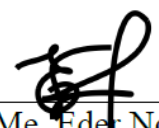
**ANÁLISE DOS TEORES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE
TÓXICOS NO SOLO DE SERAFINA CORRÊA - RS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental da Universidade de Passo Fundo, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

BANCA EXAMINADORA


Orientador: Prof. Dr. Iziquiel Cecchin
Universidade de Passo Fundo


Prof. Dr. Cleomar Reginatto
Universidade de Passo Fundo


Prof. Me. Eder Nonnemacher
Universidade de Passo Fundo

Passo Fundo

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, minha mãe, Ana, meu pai, Hildo e minha irmã Aluisie, obrigada pelo amor, carinho e apoio, pela paciência e dedicação que sempre tiveram comigo, e por nunca terem me permitido desistir.

Ao meu orientador, Professor Dr. Iziquiel Cecchin, além da amizade construída durante a graduação, me proporcionou toda a ajuda, compreensão, bem como, não mediu esforços para auxiliar-me nos desafios encontrados, com certeza você é um exemplo a ser seguido e eu seguirei.

Ao Professor Dr. Cleomar Reginatto, pela amizade, conselhos, compreensão e pelas experiências propostas, proporcionar o melhor aprendizado, conhecimento e desafios ao longo dos anos da graduação, foi um orgulho ser sua aluna.

Aos demais Professores, deixo aqui meu muito obrigada, com certeza foram essenciais para a minha formação profissional.

A todas as pessoas que de uma forma estiveram presentes nessa jornada, meus amigos e colegas de graduação e de vida, futuros e já formados, obrigada pelo apoio, risadas, discussões e toda a vivência.

E por último, mas não menos importante, a Deus, pela oportunidade de viver a vida da forma que escolhi, sempre com alegria, saúde e da melhor forma possível, sendo eu.

Meu muito obrigada a todos, vocês são tudo para mim!

PICOLOTTO, Aeane. **ANÁLISE DOS TEORES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO SOLO DE SERAFINA CORRÊA – RS.** 2020. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo. 2020.

RESUMO

Para definir se um determinado tipo de solo não sofreu contaminação, é necessário identificar os teores dos elementos potencialmente tóxicos presentes neste solo em condições naturais, sem influência antropogênica. Estes valores de referência são a base para a determinação de Valores Orientadores de Qualidade do solo. Assim sendo, a definição de teores naturais de elementos potencialmente tóxicos em solos é fundamental para a elaboração de uma legislação que sirva de suporte ao monitoramento e remediação de áreas contaminadas e que esteja compatível com a realidade pedológica do local. Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi identificar os teores naturais de cromo hexavalente (Cr (VI)), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), para os solos da cidade de Serafina Corrêa no estado do Rio Grande do Sul. Os resultados foram correlacionados com a Resolução CONAMA nº 420/2009, observou-se teores de Cádmio superiores aos Valores de Prevenção e de Investigação, para ambas as profundidades analisadas, tendo como teores máximos encontrados 6,68 mg/kg para superfície e 6,03 mg/kg para subsuperfície. Bem como, teores de Cromo hexavalente, Cr (VI), superiores ao Valor de Intervenção estabelecido pela CETESB (2016), variando na faixa de 6,91 mg/kg para superfície e 3,57 mg/kg para subsuperfície, corroborando a necessidade de um maior conhecimento das diversidades regionais para a elaboração de normas nacionais. Para o elemento Chumbo (Pb), os valores encontrados estão dentro do limite estabelecido pela legislação. Por terem sido encontrados teores elevados em áreas agrícolas e também em áreas de mata, não foi possível identificar se estes são de contribuição do material de origem ou de ação antrópica, especialmente pelo fato de que os valores nos horizontes subsuperficiais também estão altos. Por fim, identifica-se com este trabalho a necessidade de estabelecimento de Valores de Referência para cada região do Rio Grande do Sul, pois são estes teores naturais, os utilizados pelos órgãos de fiscalização ambiental no auxílio e na tomada de decisão quando se trata da disposição de subprodutos industriais nos solos, bem como, a determinação se uma área está contaminada ou não.

Palavras-chave: Teores naturais, Elementos potencialmente tóxico; CONAMA nº 420/2009.

PICOLOTTO, Aeanne. **ANALYSIS OF THE CONTENT OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN THE SOIL OF SERAFINA CORRÊA – RS.** 2020. 57 1 Completion of course work (Environmental Engineering) – University of Passo Fundo, Passo Fundo. 2020.

ABSTRACT

To define whether a particular type of soil has not been contaminated, it is necessary to identify the levels of potentially toxic elements present in this soil under natural conditions, without anthropogenic influence. These reference values are a basis for determining Soil Quality Guiding Values. Therefore, a definition of natural levels of potentially toxic elements in soils is essential for the preparation of legislation that supports the monitoring and remediation of contaminated areas and that is compatible with the pedological reality of the place. In this scenario, the objective of this study is to identify the natural contents of hexavalent chromium (Cr (VI)), lead (Pb) and cadmium (Cd), for the soils of the city of Serafina Corrêa in the state of Rio Grande do Sul. The results were correlated with CONAMA Resolution No. 420/2009, Cadmium contents were higher than the Prevention and Investigation Values, for both depths analyzed, having as maximum contents found 6.68 mg / kg for surface and 6, 03 mg / kg for subsurface. As well as contents of hexavalent chromium, Cr (VI), higher than the Intervention Value established by CETESB (2016), varying in the range of 6.91 mg / kg for surface and 3.57 mg / kg for subsurface, corroborating the need greater knowledge of regional diversities for the development of national standards. For the element Lead (Pb), the values found are within the limit established by legislation. Because high levels were found in agricultural areas and also in forest areas, it was not possible to identify whether they are of contribution from the source material or of anthropic action, especially due to the fact that the values in the subsurface horizons are also high. Finally, this work identifies the need to establish Reference Values for each region of Rio Grande do Sul, as these are natural levels, those used by the environmental inspection bodies in assisting and making decisions when it comes to disposal of industrial by-products in the soil, as well as determining whether an area is contaminated or not.

Keywords: Natural Contents, Potentially toxic elements; CONAMA N°. 420/2009.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Dinâmica dos metais no solo | 15 |
| Figura 2 - Divisas Políticas do Município de Serafina Corrêa | 24 |
| Figura 3 – Mapa de uso e ocupação do solo..... | 25 |
| Figura 4 - Classificação pedológica do solo do Município de Serafina Corrêa | 27 |
| Figura 5 - Fluxograma das atividades da pesquisa | 29 |
| Figura 6 - Coletas lavoura e mata nativa | 30 |
| Figura 7 - Coletas lavoura | 31 |
| Figura 8 – Pontos amostrados e elevação | 33 |
| Figura 9 - Teores de Cd para profundidade de 20 cm | 35 |
| Figura 10 – Teores de Cd para profundidade de 50 cm..... | 36 |
| Figura 11 – Teores de Pb para profundidade de 20 cm | 38 |
| Figura 12 - Teores de Pb para profundidade de 50 cm..... | 38 |
| Figura 13 - Teores de Cr (VI) para profundidade de 20 cm | 39 |
| Figura 14- Teores de Cr (VI) para profundidade de 50 cm..... | 40 |
| Figura 15- Concentração de Cd - 20 cm..... | 42 |
| Figura 16 - Concentração de Cd - 50 cm..... | 42 |
| Figura 17 - Concentração de Pb - 20 cm | 43 |
| Figura 18 - Concentração de Pb - 50 cm | 44 |
| Figura 19 - Concentração de Cr (VI) - 20 cm..... | 45 |
| Figura 20 - Concentração de Cr (VI) - 50 cm..... | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Valores De Referência de Qualidade do Solo | 19 |
| Tabela 2 – Área e porcentagem das classes de uso e ocupação do solo..... | 26 |
| Tabela 3 - Histórico das áreas analisadas | 32 |
| Tabela 4 - Culturas existentes nas áreas amostradas | 32 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CTC | Capacidade de Toca Catiônica |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| EPT | Elemento Potencialmente Tóxico |
| FEPAM | Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| NBR | Norma Técnica brasileira |
| PH | Potencial Hidrogeniônico |
| PMRS | Plano Municipal de Resíduos Sólidos |
| PMSB | Plano Municipal de Saneamento Básico |
| SIBCS | Sistema Brasileiro de Classificação de Solos |
| USEPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos |
| VRQ | Valore de Referência de Qualidade |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| AGRADECIMENTOS | 4 |
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 12 |
| 2.1 ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS | 12 |
| 2.2 DINÂMICA DOS EPTS NOS SOLOS | 14 |
| 2.3 VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DOS SOLOS | 16 |
| 2.4 PROBLEMAS DE CONTAMINAÇÃO | 19 |
| 2.5 TOXICIDADE DOS EPTS | 20 |
| 2.5.1 Cádmio | 21 |
| 2.5.2 Chumbo | 22 |
| 2.5.3 Cromo | 23 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL | 24 |
| 3.2 DELINEAMENTO DO ESTUDO | 28 |
| 3.4 ANÁLISE DE METAIS | 33 |
| 3.4.1 Extração de cádmio e chumbo | 33 |
| 3.4.2 Extração de cromo hexavalente | 34 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |
| 4.1 RESULTADOS OBTIDOS E COMPARAÇÃO COM A LEGISLAÇÃO | 35 |
| 4.1.1. Cádmio | 35 |
| 4.1.2 Chumbo | 37 |
| 4.1.3 Cromo Hexavalente (VI) | 39 |
| 4.2 ANÁLISE ESPACIAL | 40 |
| 5 CONCLUSÃO | 47 |
| 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 48 |
| REFERÊNCIAS | 49 |

1 INTRODUÇÃO

O solo é uma parcela natural da superfície terrestre, composto por elementos minerais e orgânicos, detendo propriedades físicas, químicas e biológicas, é considerado um recurso não renovável (DOULA; SARRIS, 2016). Possui fundamental importância no ecossistema, em virtude de ser, a estrutura para sustentação do ser humano, base para o desenvolvimento de alimentos de origem vegetal e animal, e ainda atua como barreira natural à contaminação de águas subterrâneas, devido à sua capacidade de filtração e bloqueio de grande parte das impurezas nele depositadas.

Em decorrência da decomposição dos minerais das rochas, durante o processo de formação, o solo possui de forma natural a presença de elementos metálicos, chamados de metais tóxicos, em baixas concentrações e em formas lentamente disponíveis, sem caracterizar riscos para o homem, plantas e animais. No entanto, processos derivados de atividades antrópicas, como indústrias, mineração e agricultura, podem resultar no aumento desses níveis, promovendo a contaminação do solo e danos ao meio ambiente e a saúde em geral.

Para assegurar a sua funcionalidade no meio ambiente, é fundamental a proteção diante de inúmeros eventos que podem provocar a sua degradabilidade, envolvendo principalmente a contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (REDON et al., 2013). Níveis elevados de EPTs em solos e sedimentos são conduzidos para plantas, águas superficiais, e aquíferos subterrâneos, inserindo-se na cadeia alimentar (GÜVEN ; AKINCI, 2010).

Diante da preocupação e para que as entidades de monitoramento ambiental pudessem avaliar os impactos causados pelas atividades antrópicas, países como a Holanda e os Estados Unidos, surgiram como os precursores no desenvolvimento de orientações e normas ambientais.

O conhecimento dos teores naturais dos metais pesados é essencial, a fim de, construir uma legislação focada ao reconhecimento, monitoramento e intervenção legal de áreas contaminadas, além disso, é necessário identificar os aspectos responsáveis pelo aumento nas concentrações de metais nos solos (BIONDI, 2010).

À vista disso, o Conselho Nacional de Meio Ambiente em sua Resolução nº 420 (CONAMA, 2009) a qual dispõe sobre o estabelecimento de critérios e valores que orientam referente à presença de elementos e substâncias químicas para a preservação da qualidade do solo, estabelece que todos os Estados da Federação necessitam determinar seus próprios Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQ), tendo em vista, suas características regionais atribuídas ao clima e as diferentes formações geológicas pelas quais os solos brasileiros se desenvolveram.

Os valores naturais presentes no solo, variam conforme a composição do material de origem, dos processos de pedogênese e do nível de desenvolvimento dos solos, atributos esses específicos para cada ambiente, tornando imprópria a utilização destes valores para países e áreas distintas da região de levantamento dos dados.

Logo, a determinação dos VRQ para metais tóxicos, embora inexistente em algumas regiões do Estado do Rio Grande do Sul, será um passo fundamental, para auxiliar aos órgãos ambientais, na determinação de níveis de prevenção, principalmente em virtude das modificações que possam decorrer da disposição de subprodutos industriais.

Diante do exposto, o objetivo principal do estudo foi determinar os valores de referência de qualidade de metais tóxicos em solos da cidade de Serafina Corrêa – RS; comparando os valores adquiridos com os informados na Resolução nº 420 (CONAMA, 2009), além disso, os objetivos específicos foram:

- Quantificar os teores de EPTs em amostras superficiais e subsuperficiais de solos da cidade de Serafina Corrêa – RS;
- Correlacionar os teores de EPTs com os VRQ da Conama nº 420/2009.
- Verificar a necessidade de revisão da legislação e propor novos Valores de Referência de Qualidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Atualmente, a expressão “elemento potencialmente tóxico” (EPT) é empregada para substituir os termos “metais pesados” e “elementos traços”, tendo como intuito caracterizar elementos químicos inorgânicos encontrados no solo e que podem ocasionar em riscos ao ambiente e à saúde humana, devido as suas concentrações e a sua possibilidade de ingresso e de bioacumulação na cadeia alimentar (KIERCZAK et al., 2008; MARWA et al., 2012; ROCA; PAZOS; BECH, 2012; ASH et al., 2014; CAPRA et al., 2014; CRUZ et al., 2014; MILEUSNIĆ et al., 2014).

Conforme o “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo” (CETESB, 2001), são 20 os EPTs classificados como contaminantes prioritários: alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), boro (B), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), N-nitrato (NO₃-), prata (Ag), selênio (Se), vanádio (V) e zinco (Zn). Contudo, embora relacionados à toxidez, não são todos os EPTs que são avaliados como xenobióticos, visto que B, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, N-nitrato e Zn são elementos nutricionais para o processo de desenvolvimento vegetal, além disso, o Co por exemplo possui influência benéfica comprovada para plantas, especialmente para as leguminosas (BIONDI et al., 2011).

Ainda, elementos metálicos como Fe, Zn, Cu, Ni e Mn agem não apenas em plantas, mas também em microrganismos e mamíferos. O Cr (III) é fundamental, em pequenos níveis, aos mamíferos, integrando no metabolismo da glicose. O Pb e o Cd não apresentam função biológica caracterizada, logo, tem potencial tóxico mesmo quando encontrado em baixas concentrações.

De acordo com sua concentração, os elementos caracterizados como essenciais para as espécies biológicas, também podem ocasionar num aumento da toxicidade, promovendo ação carcinogênica e efeito prejudicial a diversos organismos vivos, inclusive a espécie humana (ALLOWAY, 1990).

Os EPTs são elementos químicos, geralmente inorgânicos, encontrados no solo em baixas concentrações. Ocorrem de maneira aleatória, mas encontrados, em toda a natureza (PAYE et al., 2010). Os baixos níveis de determinados EPTs no solo permitem a estabilidade

ecológica (PAYE et al., 2010), no entanto, danos ocasionados pela ação antrópica facilitam o aumento de suas concentrações, em especial as biodisponíveis, favorecendo sua entrada na cadeia alimentar.

O solo é fruto do processo de interação entre alguns fatores, a geologia, o ar, a água, e os organismos vivos ao longo dos anos – décadas ou milhares de anos, e, por isso, é conhecido como um recurso natural não renovável (DOULA; SARRIS, 2016). Logo, o solo forma-se do intemperismo – processos físicos, químicos e biológicos que resultam na fragmentação e a decomposição das rochas (CAPUTO, 1988).

Os processos físicos (ou mecânicos) de intemperismo são causadores da dilatação ou contração das rochas, provocando fraturas entre elas. Logo, os processos químicos são ocasionados pela decomposição das rochas em solo, por meio da interação dos minerais com o ar atmosférico, os gases decorrentes da atividade biológica e a água (FINCH et al, 2014).

Sendo assim, a interação dos fatores de rocha de origem, geografia, clima e biota são encarregados pela natureza do solo e pelas condições nas quais ele é formado, indicando também quais as propriedades que o solo terá (SINGER, 2005), inclusive a concentração de EPTs.

Quando falamos em relação à origem, os EPTs presentes no solo podem ser divididos em duas naturezas: litogênicos (oriundos de fontes geológicas, como resíduos de rocha ou propiciados pelo intemperismo) e antropogênicos (incorporados ao solo pela atividade humana, como aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, atividades como a mineração, lodo de indústrias (ALLOWAY, 1995).

Sendo assim, o surgimento natural de metais pesados em solos resulta, em especial, do material de origem pelo qual o solo se formou, dos processos de constituição, da composição e da parcela dos componentes de sua fase sólida.

As proporções naturais de metais no solo variam muito do material sobre o qual o solo se originou e seus componentes mineralógicos. Constata-se que o solo que é formado *in situ* sobre a rocha (material de origem), torna-se menos expressivo do que os solos originados sobre materiais que sofreram processo de intemperismo anteriormente. Por exemplo, solos originados em rochas básicas, como o basalto, originalmente com níveis elevados de metais, apresentam maiores concentrações de EPTs, comparando com solos formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (FADIGAS et al., 2010).

Desta forma, apesar da principal causa ser a antropogênica, níveis de EPTs são encontrados naturalmente em diferentes tipos de solos sem que haja qualquer alteração realizada pelo homem, essas concentrações dependem, em grande parte dos casos, do teor do

elemento na rocha de origem e do grau de intemperismo que tal substância sofreu, resultando em sítios naturalmente enriquecidos que exibem biotas perfeitamente habituadas a essa característica de teores altos de EPTs. No entanto, o enriquecimento, da mesma forma pode ser ocasionado pela deposição de material conduzido por águas fluviais ou marinhas, também pode ocorrer o transporte pelo vento, de cinzas vulcânicas, por exemplo, todos esses fenômenos levam a essas situações (TAVARES, 2013).

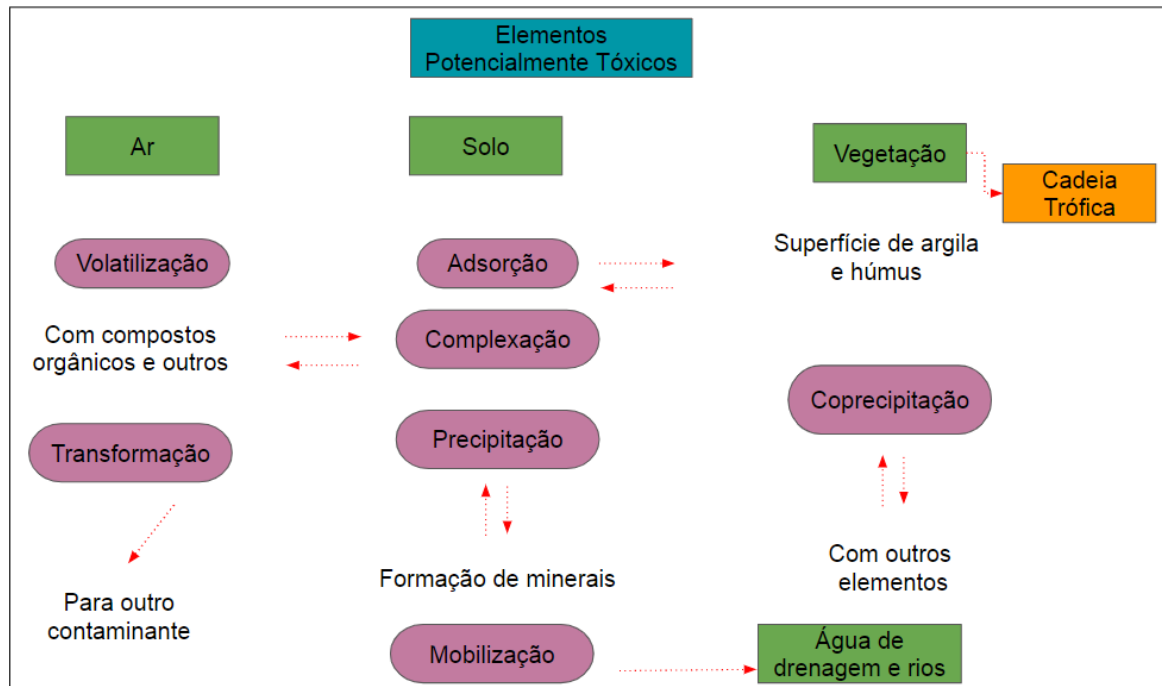
Apesar da presença de elevados níveis de EPTs em diferentes locais, ocorrerem de forma natural, é a influência antropogênica a principal responsável pela maior parte dos danos ambientais relativos à presença dessas substâncias. Isso deve-se em especial ao surgimento da revolução industrial e a gradual busca por produtos industriais em todo o mundo moderno (TAVARES, 2013).

2.2 DINÂMICA DOS EPTS NOS SOLOS

Entender as ações que influenciam a atividade dos EPTs no solo é fundamental para quantificar e classificar os impactos que estes podem ocasionar no ambiente (BIONDI, 2010). Ainda, é possível com o conhecimento, a utilização de técnicas preventivas e/ou mitigadoras com maior eficiência de modo a controlar a disponibilidade destes elementos, disposição no ambiente e transporte para a cadeia alimentar. Diferente dos contaminantes orgânicos, grande parte dos EPTs não sofre degradação microbiana ou química, e, em função disso, as concentrações no solo permanecem por um período maior após a sua entrada (GUO et al., 2006).

A dinâmica dos EPTs nos solos varia basicamente das reações químicas de adsorção/dessorção precipitação/dissolução, complexação/redução nas fases orgânicas e inorgânicas da fração argila do solo (HUGEN, 2010) que surgem com os elementos sólidos constituintes do sistema mineral, sendo essas afetadas pela presença de ligantes orgânicos e inorgânicos e a capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos (CARVALHO et al., 2008) e esse processo pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 - Dinâmica dos metais no solo



Fonte: Dinâmica de metais-traço do solo. Adaptado de ANTA (1996), apud GARCIA & DORRONSORO (2010).

De uma forma geral, alterações nas condições ambientais podem influenciar a biodisponibilidade dos elementos, contribuindo com a contaminação de plantas que se originam no solo contaminado, queira pela acidificação, mudanças dos potenciais de oxiredução ou elevada concentração dos ligantes orgânicos (COTTA et al., 2006).

Essa dinâmica tem relação com várias propriedades do solo, tais como: pH, potencial redox (Eh), textura, temperatura do solo, teor de matéria orgânica, CTC, composição mineral (teores e tipos de argilas e de óxidos de Fe, Al e Mn), e atividade microbiana (ALLOWAY, 2010; HOODA, 2010; KABATA-PENDIAS, 2011).

Dentre todas essas propriedades, a que mais afeta a distribuição química, mobilidade e disponibilidade de EPTs no solo é o pH. 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 no solo estão associadas as propriedades químicas, tais como: natureza e espécie química, tipo e concentração dos elementos, competição iônica entre elementos e seletividade pelos sítios de adsorção (SPOSITO, 2008; PAYE et al., 2010). Tais propriedades tanto dos solos quanto dos EPTs influenciam as concentrações de íons

metálicos e complexos na solução do solo e assim, fazem influência na absorção destes pelas plantas (SPOSITO, 2008).

De modo geral, estudos realizados ao longo dos anos, tratando-se de mobilidade têm indicado que os EPTs Pb, Cr e Cu possuem baixa mobilidade, permanecendo nas camadas superficiais do solo, ao mesmo tempo que Zn, Mn, Ni e, em especial, Cd são relativamente mais móveis (SHEPPARD; THIBAUT, 1992).

Costa (2005), analisando a biodisponibilidade dos elementos Cd, Cu, Pb, Ni e Zn em seis solos do Estado do Rio Grande do Sul, constatou que solos que possuem baixos níveis de matéria orgânica, de óxidos de Fe e predomínio de minerais silicatados de baixa atividade indicam maior risco ambiental, sendo os elementos Cd, Ni e Zn os mais móveis no perfil do solo. Assim sendo, além da capacidade adsortiva que estes solos detêm, podendo o elemento então estar fortemente adsorvido no solo ou fracamente ligado, estando assim, disponível para as plantas (JORDÃO et al., 2000).

Em geral, elevadas concentrações de EPTs impactam negativamente o desenvolvimento e a atividade dos microrganismos e as propriedades biológicas e bioquímicas do solo, como atividades enzimáticas e respiração microbiana, provocando sérias consequências para os seres vivos (DOMÍNGUEZ-CRESPO et al., 2012).

2.3 VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DOS SOLOS

A degradação dos recursos naturais é confirmada quando concentrações dos elementos de relevância ambiental atingem nível além de um limite determinado, denominado valor orientador. Mundialmente, apesar de não existir regularidade quanto à nomenclatura utilizada, os valores orientadores caracterizam o suporte da política de proteção de solos e de água subterrâneas (CETESB, 2001; SOARES, 2004).

No Brasil, com o avanço gradual da demanda social pela ampliação e preservação da qualidade ambiental, foram realizados alguns estudos dos teores naturais de EPTs em solos com o intuito de definir valores orientadores para algumas regiões, permitindo identificar áreas contaminadas e, juntamente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (CAMPOS et al., 2003; CETESB, 2005; FADIGAS et al., 2006; PIERANGELI et al., 2009; CAIRES, 2009; PAYE et al., 2010).

A definição dos teores naturais dos EPTs nos solos é a primeira etapa para a definição de valores orientadores para a identificação de possível contaminação, sendo fundamentais para a proposta de legislação pertinente para o monitoramento ou a intervenção correta de acordo com a realidade do local, evitando-se ações inadequadas que provoquem prejuízos financeiros e sociais (BAIZE; STERCKEMAN, 2001).

A CETESB foi à precursora na formação de valores orientadores para o Estado de São Paulo, considerando estudos já realizados, como o emprego internacional de valores orientadores em diversas abordagens de gestão da qualidade de solos e águas subterrâneas, e assim, após considerações e comparação entre inúmeras legislações, escolheu a metodologia holandesa como suporte para a formação de valores orientadores específicos para o Estado de São Paulo. No entanto, para os solos brasileiros, ainda não foram definidos e regulamentados valores orientadores.

O Brasil possui vasta extensão territorial e isso contribui para uma significativa diversidade geológica e pedológica, nota-se que um único valor orientador pré-definido em uma região não se adequa para tal representatividade em outras regiões do país. Aplicar valores orientadores internacionais, ou ainda estaduais, pode acarretar em avaliações inadequadas, visto que encontramos diferenças nas condições climáticas, geomorfológicas de cada país e/ou estado, comprovando que o desenvolvimento de valores orientadores próprios, condizentes com a característica de cada um deles é fundamental para o avanço da qualidade ambiental (ALLEONI et al., 2005; ALLOWAY, 2010; KABATA-PENDIAS, 2011).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), diante disso, em sua resolução 420/2009, de 28 de dezembro de 2009, regulamenta a formação de critérios e valores orientadores relativo à presença de substâncias químicas, a fim de, proteger a qualidade do solo. Na Resolução, o CONAMA relaciona os valores de prevenção e intervenção presentes na legislação da CETESB. Além disso, designa que os valores orientadores de qualidade devem ser determinados por cada Estado da Federação, a fim de, considerar a diversidade pedogenética do país. Com isso, o CONAMA salienta a importância e também a necessidade de cada Estado analisar um conjunto de solos característicos com sua diversidade, tendo por base o material de origem (litologia), relevo e clima, ainda, estabeleceu o prazo de quatro anos a partir da data de publicação da resolução como limite para que os Órgãos ambientais de cada Estado definissem seus valores orientadores (CONAMA, 2009).

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os elementos inorgânicos que incidem naturalmente no solo são determinados a partir de resultados analíticos derivados de amostras coletadas nos principais tipos de solo de cada estado ou região (CONAMA, 2009).

Para o Estado do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), conforme sua Portaria nº 85/2014, publicada em 05 de setembro de 2014, estabelece VRQs com base num estudo onde foram usadas 254 amostras da camada superficial (0 - 20 cm) de 09 tipos de solos representativos, datadas do início da década de 1980 (1982/83) em áreas sem evidências de influência antrópica (pastagens ou florestas nativas) para a proposta de VRQs (CONAMA, 2009), exibidos inicialmente por Althaus et al. (2013), para os metais Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn.

Já no Estado de São Paulo conforme a CETESB (2001, 2005, 2014), foram coletadas de 54 a 84 amostras, nas profundidades de 0 - 20 cm e de 80 - 100 cm em áreas não agricultáveis, determinando teores de Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Ag, Se, V e Zn, sendo previstos os VRQs, com um único valor por elemento para o estado (CETESB, 2001, 2005, 2014).

Pesquisas ocorreram em outros estados brasileiros e vários já demonstraram resultados referentes aos teores naturais de EPTs nos solos, servindo de embasamento para a definição de VRQs para seus estados ou regiões, como podemos citar, o estudo de Caires (2009), para o estado de Minas Gerais, no qual foram coletadas 500 amostras objetivando caracterizar toda a diversidade geoquímica local (MELLO e ABRANHÃO, 2013). Em Pernambuco, os estudos tiveram início com a tese de Biondi (2010), que identificou 35 perfis característicos da diversidade pedogenética do estado. Para os Estados de Mato Grosso do Sul e Rondônia, os valores de referência dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, foram elaborados com base no estudo de Santos (2011).

Fazendo um comparativo entre VRQs já determinados de outros estados ou até mesmo dentro do próprio estado, porém em regiões distintas, constata-se variação entre esses valores. Essa variação é decorrente sobretudo à variabilidade dos materiais de origem (geologia) e a condições pedogenéticos (GUILHERME et al., 2005, ALLEONI et al., 2005), além disso, deve-se também às características exclusivas de cada classe de solo e elemento analisado (BINI et al., 2011).

Com base nesses indicadores de variação, constata-se a necessidade de estudos para a obtenção de VRQs tendo como base, características geológicas, geomorfológicas e pedológicas da região a ser estudada, não se justificando a adoção de VRQs com valores únicos, porém desta forma, decorrentes de uma série variáveis para cada região.

Tabela 1 - Valores De Referência de Qualidade do Solo

Valores de Referência de Qualidade do Solo – CONAM N°420/2009

| Substância | Valores de Prevenção* | Valores de Investigação (Agrícola) * |
|-------------------|------------------------------|---|
| Cádmio | 1,3 | 3,0 |
| Chumbo | 72 | 180 |
| Cromo | 75 | 150 |

* Solo (mg/kg de peso seco)

Fonte: Adaptado de CONAMA nº 420/2009.

2.4 PROBLEMAS DE CONTAMINAÇÃO

Para assegurar a conservação dos ecossistemas e o desenvolvimento sustentável, é fundamental garantir a qualidade do solo, diante disso, a contaminação por EPTs ameaça a capacidade de produção do solo e a estabilidade do ecossistema, visto que, o solo é o campo de interação entre todos os sistemas, rocha, ar e água, com os seres vivos (VALLADARES et al., 2007).

Ocorre que a contaminação dos solos por EPTs provém principalmente de resultados das atividades antrópicas (ZHANG et al., 2005; SILVA et al., 2013), normalmente originada dos setores industriais, sendo causada por exemplo, pela fumaça originada na queima industrial (SABBAS et al., 2003; ZHANG et al., 2008), também por meio de resíduos produzido por elas, como é o caso da indústria de sucata automotiva (ZHANG et al., 2005), indústria de cosméticos (ZHANG et al., 2005), indústria de beneficiamento de couro (RELIGA et al., 2011), ramo de extração de minerais e siderúrgicas e inclusive no descarte dos produtos gerados por esses setores (NOHYNEK et al., 2010).

Além disso, um dos setores que provoca a inserção de EPTs no solo é a agricultura por meio da utilização de fertilizantes minerais e de origem orgânica, além disso, a aplicação de produtos destinados à proteção de culturas agrícolas contra pragas, com a elevada carga presente no solo, ocorrendo a incorporação desses elementos na cadeia alimentar (RAMALHO et al., 2000).

O aproveitamento do solo é crescente a cada dia, em virtude da necessidade de fornecer alimentos, o emprego da agricultura está entre as atividades mais importantes para a continuidade do desenvolvimento sustentável.

Em sistemas de manejo inadequados, e quando ocorre o emprego excessivo de agroquímicos, há maior degradabilidade do solo (NÚÑEZ et al., 2006), estando esses elementos

presentes em quantidades elevadas no solo, os mesmos podem ser absorvidos pelas plantas, que em consequência estão presentes na cadeia alimentar dos seres vivos em geral.

Esses insumos agroquímicos, empregados como fertilizantes, pesticidas e calcários, são os agentes de introdução dos EPTs no solo, dentre os principais EPTs contidos em fosfatos estão chumbo, cobre cádmio, cromo, níquel e zinco (BIONDI, 2010).

Uma das atividades que pode afetar e provocar o aumento dos níveis de EPTs no solo é o uso de lodos e resíduos de estações de tratamento de efluentes de natureza industrial e doméstica (VALLADARES, 2007). Embora tais materiais contenham níveis significativos de matéria orgânica e nutrientes, o que melhora suas características e permite um aumento na produtividade, o lodo de efluente pode do mesmo modo, conter inúmeros elementos tóxicos. Esse resíduo, dependendo do tempo de aplicação no solo, pode contribuir para o aumento da retenção dos EPTs já presentes de processos anteriores (OLIVEIRA et al., 2003).

O deslocamento vertical e descendente de contaminantes entre os perfis do solo, em especial na agricultura pode se tornar um problema, visto que a tendência é a drenagem para as águas superficiais, podendo chegar a nível das águas subterrâneas, e desse modo permite uma maior mobilidade dos EPTs (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

Assim, a contaminação do solo acarreta na degradação dos recursos hídricos que com isso, contribui para o decréscimo da disponibilidade de água para aproveitamento humano, já que os metais não são biodegradáveis (ARAÚJO, 2010).

Além disso, com a contaminação do solo por EPTs, ocorre também a diminuição da atividade microbiana, prejudicando a biodiversidade e reduzindo a fertilidade e produtividade do solo (MELO et al., 2008).

Com o passar do tempo, aumenta consigo a proporção de EPTs que é inserida na biosfera não sendo possível identificar de imediato os danos causados aos seres vivos (BURAK, 2008), pois ingressam na cadeia alimentar de plantas, animais e até no homem, e pela sua característica de bioacumulação, permanecem no sistema, causando toxicidade, influenciando na produtividade no caso das plantas e provocando doenças e até mesmo a morte se tratando do homem (MELO et al., 2008).

2.5 TOXICIDADE DOS EPTS

2.5.1 Cádmio

O cádmio (Cd) em seu aspecto natural é um metal branco-prateado que é encontrado na crosta terrestre relacionando-se também com vários metais. Dessa forma, pode ser extraído como produto complementar durante o processamento de chumbo (Pb), zinco (Zn), ou cobre (Cu) (ANGELIS et al., 2017).

No meio ambiente sua concentração é baixa, e em solos não contaminados a concentração média de cádmio varia de 0,22 a 0,51 mg g⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007), decorrente de fontes naturais, tais como, atividade vulcânica, intemperismo de rochas e mobilização de solos (ANGELIS et al., 2017). A elevada concentração de Cd no solo é resultante das fontes antrópicas, sendo relacionadas com o processo de extração de zinco, emprego de fertilizantes fosfatados e lodo de esgoto (AHMAD et al, 2015), processamento de borracha, técnicas de galvanização, combustão fóssil e queima de resíduos (ANGELIS et al., 2017), também pode ser oriundo do descarte inadequado de baterias de Ni/Cd e tintas, e entre outros (WUANA; OKIEMEN, 2011). Além disso, pode vir a ocorrer por meio da diminuição do pH de solos ocasionando o aumento da concentração do elemento (KABATA- PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Foram determinados valores críticos de fitotoxicidade entre 10 e 20 mg kg⁻¹ de Cd no solo (ALLOWAY, 1995), no entanto, mesmo em baixas concentrações de cádmio, o elemento influencia no metabolismo retardando o crescimento e desenvolvimento das plantas.

A Agência para Registro de Substâncias Tóxicas (ATSDR, 2017) coloca o cádmio em sétimo lugar na lista de prioridades para substâncias potencialmente tóxicas, pela sua capacidade em provocar efeitos negativos em todos os níveis do meio ambiente (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). É considerado perigoso para a saúde humana, devido aos seus efeitos carcinogênicos e torna-se muito preocupante quando atinge exposições a longo prazo (LIU, et al, 2008), em função da propriedade bioacumulativa em órgãos, em especial no fígado, rins e intestino e ter meia vida biológica em humanos de 17 a 30 anos (WAALKES, 2000; SARKAR et al., 2013).

No ser humano, pode ocorrer através da ingestão de água e alimentos contaminados e também por inalação e tabagismo. A intoxicação por Cd foi evidenciada por volta dos anos 60 no Japão em decorrência do aparecimento da doença itai-itai, após o consumo de arroz contaminado (WAALKES, 2000).

2.5.2 Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal pesado com elevada capacidade cumulativa, conhecido como um dos poluentes ambientais mais perigosos presente no meio ambiente. Está disponível através de fontes naturais e antrópicas (HERNBERG, 2000; PATRA et al., 2011).

Esse elemento de alto potencial tóxico, pode ser dividido em duas categorias: o chumbo inorgânico (chumbo metálico e sais de chumbo) e o chumbo orgânico (acetato de chumbo), ainda que, as duas categorias sejam compostas de chumbo, ambas apresentam diferenças quanto à toxicidade (SADAO, 2002; LIU et al., 2008).

Quando inorgânico o Pb é inspirado pela via respiratória e absorvido no trato gastrintestinal, sendo ineficiente a absorção pela pele. Contudo, quando orgânico, a intoxicação ocorre com maior concentração pelo chumbo tetraetila e tetrametila (LIU et al., 2008) e ao chegar na corrente sanguínea esse elemento é distribuído pelo organismo (KATZUNG et al., 2014).

É um metal cinza-azulado distribuído em pequenas quantidades na superfície terrestre e normalmente está associado a minérios, comumente aos que contêm zinco. Sua fonte primária e mais importante é a galena ou sulfeto de chumbo e também é a principal fonte comercial. O Pb pode ser empregado na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, basicamente na forma de óxidos (CETESB, 2018).

Segundo a CETESB (2018), o chumbo metálico é utilizado em indústrias químicas e de construção civil, como componente em soldas, em lâminas de proteção contra raios X, ainda é empregado no revestimento de veículos automotivos, revestimento de cabos elétricos e está presente em várias ligas. Além disso, existem os óxidos de chumbo, os quais são utilizados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes e componentes para borracha. Ainda existem os sais de chumbo que estes são os formadores das bases de tintas e pigmentos. Assim sendo, aproximadamente 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos.

A contaminação por Pb nos solos é derivada de fontes antrópicas, como por exemplo a aplicação de insumos agrícolas com teores elevados, deposição atmosférica, mineração e resíduos industriais (GUILHERME, 2005). Normalmente, o elemento permanece na camada superficial do solo em função de sua baixa mobilidade no perfil (ABREU & ANDRADE, 1998).

Além da camada presente no solo, uma pequena parcela é conduzida para as águas superficiais, podendo chegar nas subterrâneas, no entanto a grande parte do elemento fica concentrada no solo, em função de vários fatores, tais como, composição mineral, pH,

quantidade de material orgânico, dificultando a passagem do contaminante (PAOLIELLO; CHASIN, 2001).

2.5.3 Cromo

O cromo (Cr) é um metal acinzentado, possui diversos estados de oxidação e os mais comuns são cromo (II), (III) e (VI), também identificados bi, tri e hexavalente, sendo muito resistentes à corrosão. Em suas formas tri e hexavalente são mais estáveis e surgem na formação de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. Já a forma metálica não é identificada livre na natureza, mas encontrada após o processamento industrial do minério de cromo. Empregado basicamente na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, em virtude de resistir à oxidação, a deterioração e ao atrito. Seus compostos possuem vários usos industriais, como galvanoplastia, tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos (CETESB, 2017).

Conforme a CETESB (2017), os compostos são encontrados de forma natural em rochas, solo, névoas vulcânicas, água, animais e plantas. Os teores no solo normalmente são baixos (2-60 mg/kg). A concentração de cromo em ambientes que não sofrerem contaminação é de aproximadamente 1 µg/L na água e 0,1 µg/m³ no ar.

Grande maioria das emissões de cromo para o ambiente é de origem antropogênica, aproximadamente 40% do elemento que está disposto é na forma hexavalente e a maior parcela é proveniente das atividades humanas. Resultante da oxidação industrial do cromo proveniente da mineração e também da queima de combustíveis fósseis, madeira e papel. O cromo hexavalente na forma reduzida ao estado trivalente e em contato com a matéria orgânica do solo é parcialmente estável no ar, além de atuar como micronutriente essencial para o meio (CETESB, 2017).

A exposição ao cromo VI pode ser causadora de efeitos agudos e crônicos incluindo doenças no fígado, rins, na pele e carcinogênicas (BAGCHI et al.,2002).

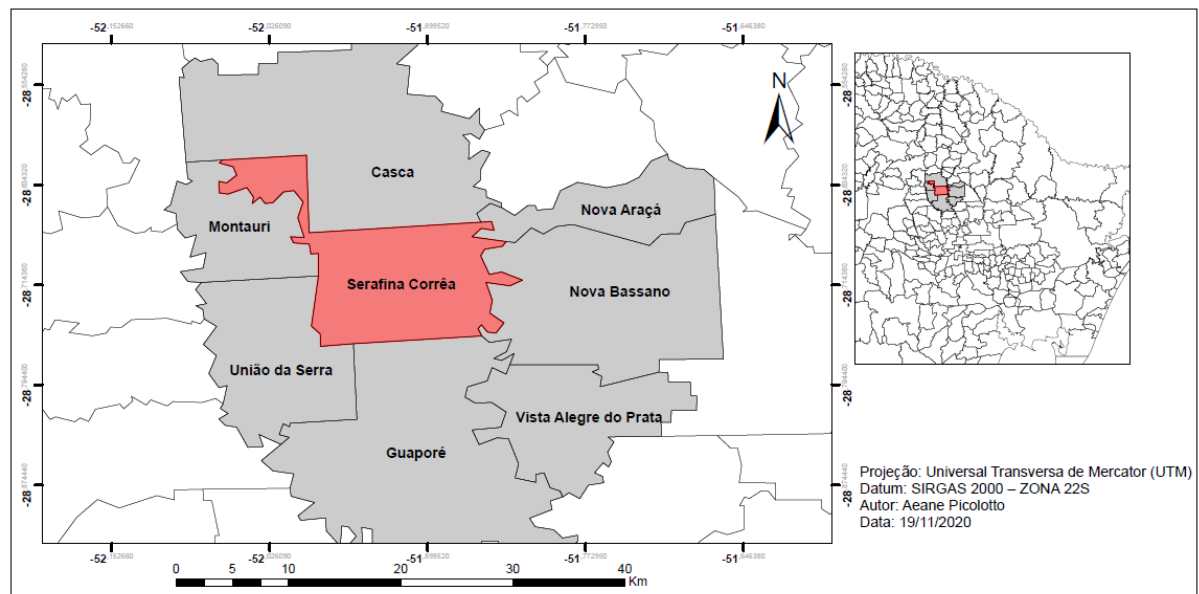
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL

A área de estudo tem sua localização geográfica correspondente a uma latitude $28^{\circ} 42' 38,75960''$ sul e longitude $51^{\circ} 55' 57,26119''$ oeste, localizada dentro da região sul do Brasil, Estado do Rio Grande do Sul, região nordeste. A população estimada do município é de 17.795 habitantes e abrange uma área de 163,310 km², de acordo com dados do IBGE (2020).

O município de Serafina Corrêa está situado na mesorregião Nordeste Rio-grandense e na microrregião de Guaporé, fazendo limites territoriais ao sul com a cidade de Guaporé, ao Leste com Nova Bassano, ao Oeste com Montauri e União da Serra e ao Norte com Casca, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 - Divisas Políticas do Município de Serafina Corrêa



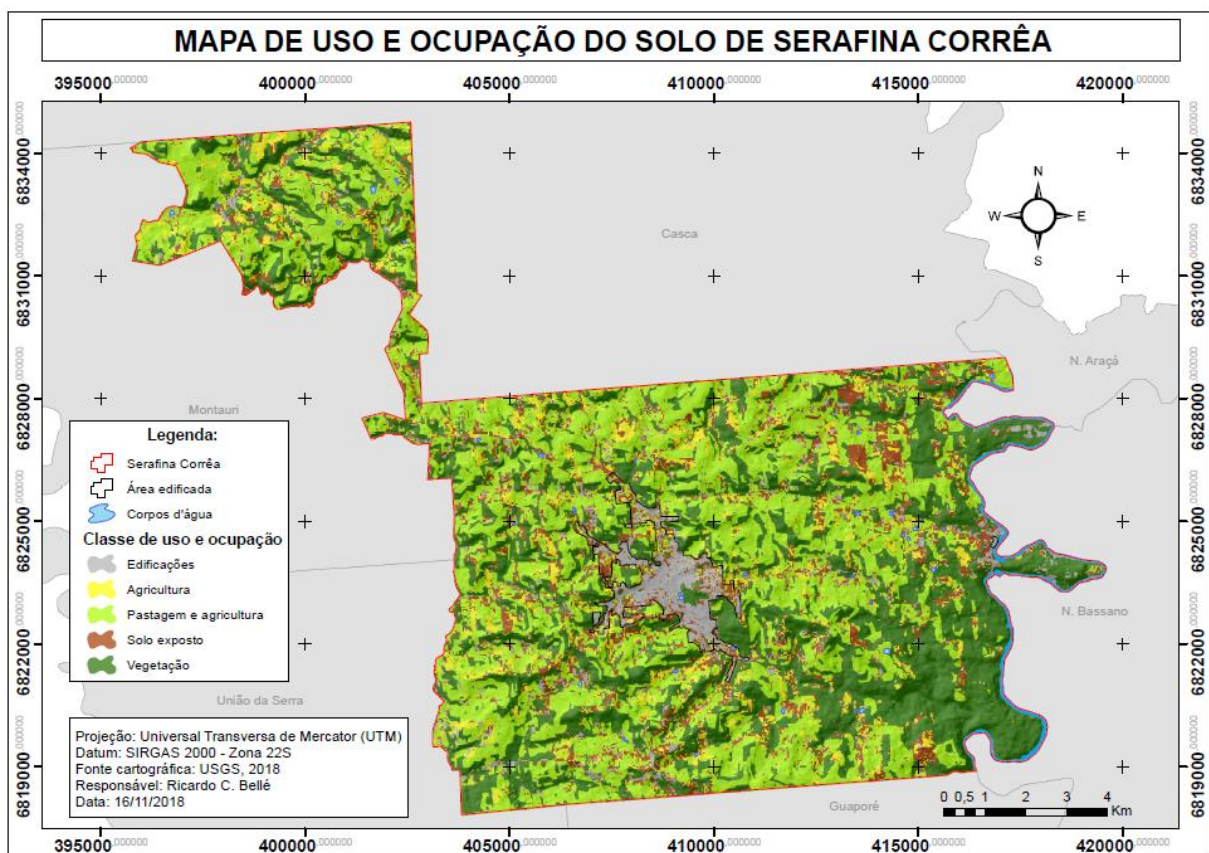
Fonte: O Autor, 2020.

A Figura 3 ilustra o uso e ocupação do solo atual do município. Neste, a área urbana é caracterizada pelas edificações para fins habitacionais, grandes e pequenas indústrias (frigorífico, manufatura de papeis, distribuidoras de autopeças, embalagens plásticas, alimentícia, entre outras) e comércio em geral (BELLÉ, 2018).

Conforme o Plano Municipal de Resíduos Sólidos (PMRS) (2012), a população que se concentra na área urbana do município é de 84,57%, sendo que, na área rural encontra-se somente 15,43% da população. A densidade demográfica do município é de 87,3 hab/km².

Na zona rural do município, pode-se destacar como principais atividades a agricultura e a agropecuária, as quais fornecem significativamente a base da economia do município. Os principais cultivos são o milho, soja, trigo e sorgo. Para o meio pecuarista, destaca-se a criação de bovinos, produção de leite e a criação de aves de corte (BELLÉ, 2018).

Figura 3 – Mapa de uso e ocupação do solo



Fonte: Bellé, 2018.

O município pertence a Bacia Hidrográfica Taquari-Antas, que está inserida no bioma Mata Atlântica, a qual é composta por regiões distintas de vegetação, como a Floresta de Araucária, Floresta Tropical, Campos do Sul do Brasil e Floresta Estacional. Conforme com o PMSB (2013), há também vestígios da Floresta com Araucária, Campos e a Floresta Pluvial Atlântica contendo espécies como o pinheiro-do-paraná, a aroeira, o carvalho, a caúna e o pinheirinho-bravo, gramíneas, maria-mole e a canjerana (BELLÉ, 2018).

Além disso, existem áreas de reflorestamento com espécies de Pinus e Eucalyptus, ambas as espécies exóticas ao Brasil e Rio Grande do Sul. A presença de vegetação na área urbana pode ser observada nas praças, parques e áreas de vegetação existentes na cidade, que conforme dados do IBGE (2018), a arborização das vias públicas em Serafina Corrêa chega a 95%. Na Tabela 2 são apresentadas as parcelas de cada classe de uso e ocupação do solo em relação ao território da cidade.

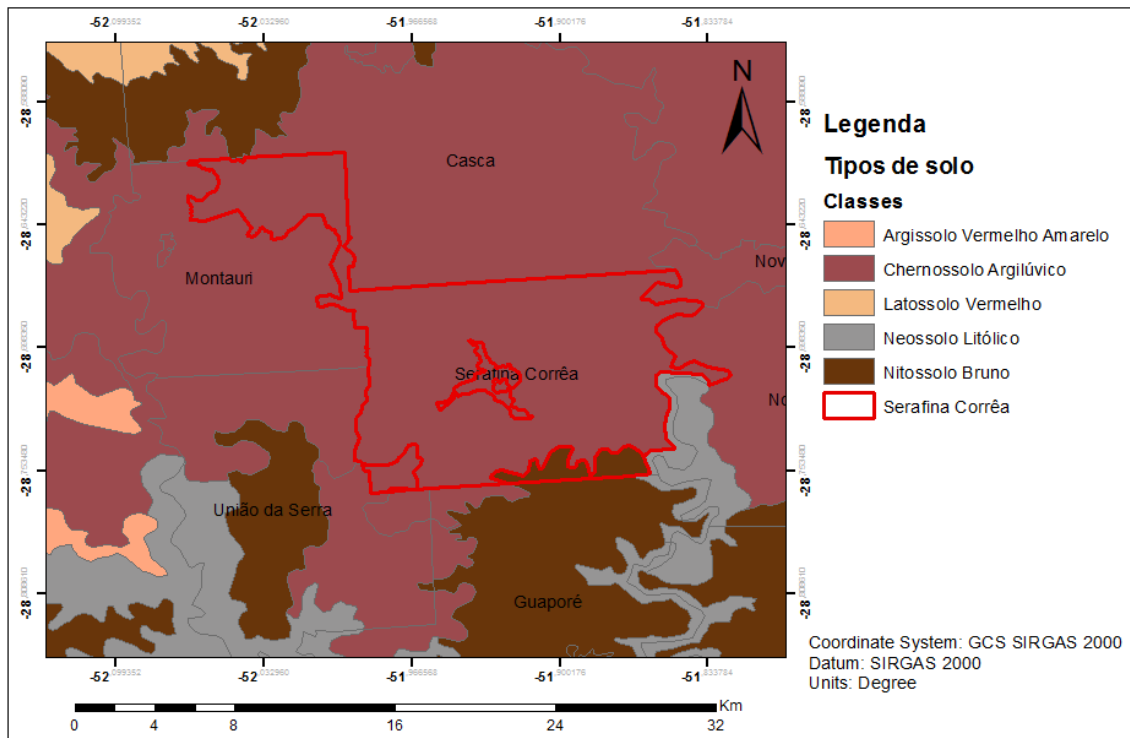
Tabela 2 – Área e porcentagem das classes de uso e ocupação do solo

| Classe | Área (km²) | Área (ha) | Porcentagem |
|-------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------|
| Água | 1,079 | 107,9 | 0,66% |
| Agricultura e pastagem | 64,742 | 6474,2 | 39,47% |
| Agricultura | 13,298 | 1329,8 | 8,11% |
| Edificações | 10,337 | 1033,7 | 6,30% |
| Solo Exposto | 18,284 | 1828,4 | 11,15% |
| Vegetação | 57,379 | 5737,9 | 34,98% |
| Total | 16,404 | 16404 | 100% |

Fonte: Adaptado de Bellé, (2018).

O solo do município do estudo é classificado em sua grande proporção como Chernossolo Argilúvico e possui uma pequena parcela como Neossolo Litólico, conforme é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Classificação pedológica do solo do Município de Serafina Corrêa



Fonte: O Autor, 2020.

Chernossolos Argilúvicos são solos de coloração escura, um indicativo de serem ricos em matéria orgânica, são caracterizados pela presença do horizonte A chernozêmico, (horizonte mineral superficial normalmente espesso (> 10 cm), de cor escura e de alta fertilidade) sobre horizontes subsuperficiais avermelhados ou escurecidos com argila de alta atividade (IBGE, 2007).

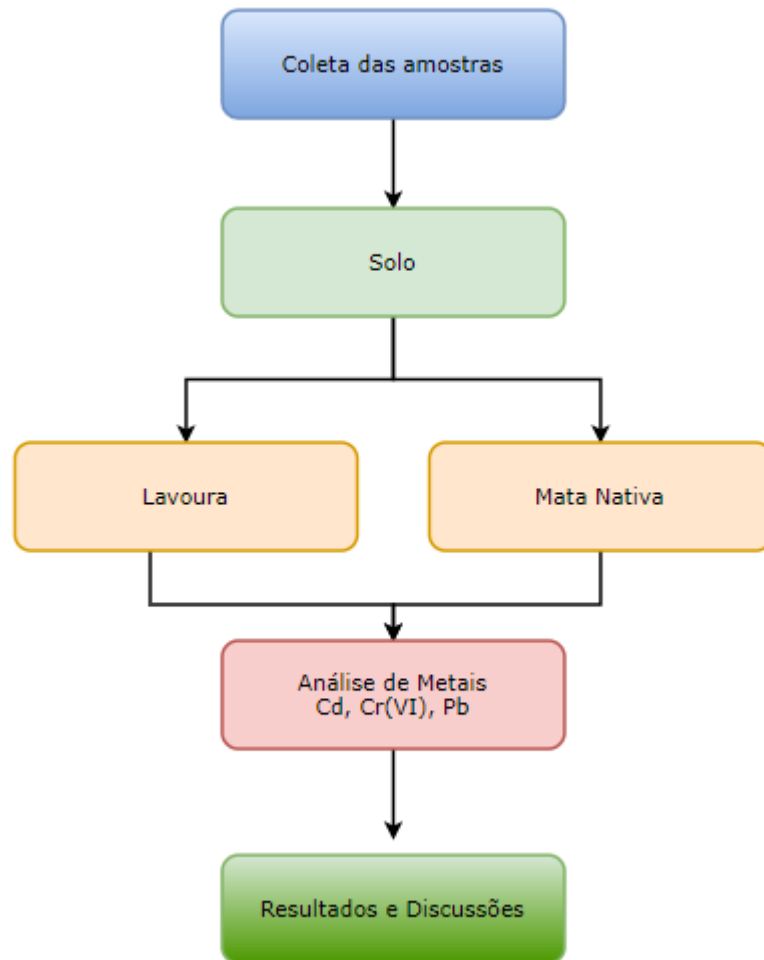
Oriundos de rochas ricas em cálcio e magnésio e presença de minerais esmectínicos que atribuem a alta atividade da argila e eventual acumulação de carbonato de cálcio, ocasionando reações próximas de neutra a relativamente ácidas a fortemente alcalinas, com enriquecimento em matéria orgânica (EMBRAPA, 2018).

A fertilidade é exibida pela saturação por bases, que demonstra quanto da CTC (Capacidade de Troca Catiônica) está saturado por bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}), possibilitando compreender sobre a fertilidade dos solos. Desse modo, quanto mais elevado o valor da saturação por bases (limite de 100%), maior o teor de bases no solo e, consequentemente, maior fertilidade. Os solos eutróficos apresentam valor de saturação por base maior que 65%; os distróficos, menor que 65%. Além de presentes em locais de pouca declividade, também ocorrem em encostas com relevo fortemente ondulado (IBGE, 2007; EMBRAPA, 2018).

Já os Neossolos Litólicos são solos formados por material mineral ou material orgânico pouco espesso (menor de 30 cm), que evidenciam os diversos mecanismos de formação dos solos, isso em virtude de uma maior resistência do material de origem ou também dos fatores de formação (clima, relevo ou intemperismo) que acabam impedindo ou até mesmo limitando a evolução dos solos. Apresentando influência de características herdadas do material originário, por este motivo é definido pelo SiBCS (Embrapa, 2006) como solos pouco evoluídos e sem a característica de horizonte B diagnóstico, além disso, compreendem solos rasos, onde normalmente o somatório dos horizontes sobre a rocha não excede 50 cm, normalmente vinculados a relevos com declividade acentuada, ocorrem de forma aleatória em ambientes específicos e no nosso caso está presente em relevos muito acidentados de morrarias e serras. Também, apresentam alta saturação (eutróficos) ou baixa (distróficos) por bases, acidez e elevados teores de alumínio e de sódio. São variáveis dependendo do local, podem ser rasos até profundos e de alta a baixa permeabilidade (EMBRAPA, 2018).

3.2 DELINEAMENTO DO ESTUDO

Após realizar a identificação dos locais de coleta foi feita a amostragem de solo e a realização da pesquisa seguiu a ordem apresentada no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma das atividades da pesquisa

Fonte: O Autor, 2020.

3.3 COLETA DAS AMOSTRAS

Inicialmente, determinaram-se as áreas a serem feitas as coletas do solo, definidas as áreas passou-se para a coleta de solo em 10 pontos de distribuição dentro do limite municipal e estes foram caracterizados entre mata nativa e lavoura (Figura 6,7 e 8).

As amostragens do solo foram realizadas em uma única etapa na primeira quinzena de outubro.

Instrumentos utilizados

- Pá de corte;
- Enxada;

- Trado;
- Sacos plásticos para o acondicionamento do solo;
- Adesivos para identificação das amostras.

As coletas nos pontos específicos foram realizadas em duas profundidades: 20 cm e 50 cm, onde primeiramente foi retirado com a enxada a camada superficial, que contém folhas, gramíneas e raízes e então se procedeu com a coleta do solo utilizando o trado. Coletado o solo, este foi armazenado nos sacos plásticos (Figuras 6 e 7).

Figura 6 - Coletas lavoura e mata nativa



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 7 - Coletas lavoura



Fonte: O Autor, 2020.

A Tabela 3 apresenta o histórico das áreas analisadas, e a Tabela 4 demonstra as culturas presentes nas áreas de lavoura.

Tabela 3 - Histórico das áreas analisadas

| Ponto | Área | Histórico |
|--------------|-------------|--|
| 1 | Mata | Área de vegetação florestal secundária em estágio avançado de regeneração, antigamente, sofreu alteração antrópica provocada pela extração seletiva de madeira e atividade agrícola. |
| 2 | Lavoura | Implantada desde a década 80, com o plantio convencional. Na década de 90 adotou-se o sistema de plantio direto com rotação de culturas. |
| 3 | Lavoura | Implantada desde a década 80, com o plantio convencional. Na década de 90 adotou-se o sistema de plantio direto com rotação de culturas. |
| 4 | Mata | Área de vegetação florestal secundária em estágio avançado de regeneração, antigamente, sofreu alteração antrópica provocada pela extração seletiva de madeira e atividade agrícola. |
| 5 | Lavoura | Implantada desde a década 70, com o plantio convencional. Na década de 90 adotou-se o sistema de plantio direto com rotação de culturas. |
| 6 | Lavoura | Implantada desde a década 70, com o plantio convencional. Na década de 90 adotou-se o sistema de plantio direto com rotação de culturas. |
| 7 | Mata | Área de mata nativa |
| 8 | Mata | Área de mata nativa |
| 9 | Mata | Área de mata nativa |
| 10 | Lavoura | Implantada desde a década 70, com o plantio convencional. Na década de 90 adotou-se o sistema de plantio direto com rotação de culturas. |

Fonte: O Autor, 2020.

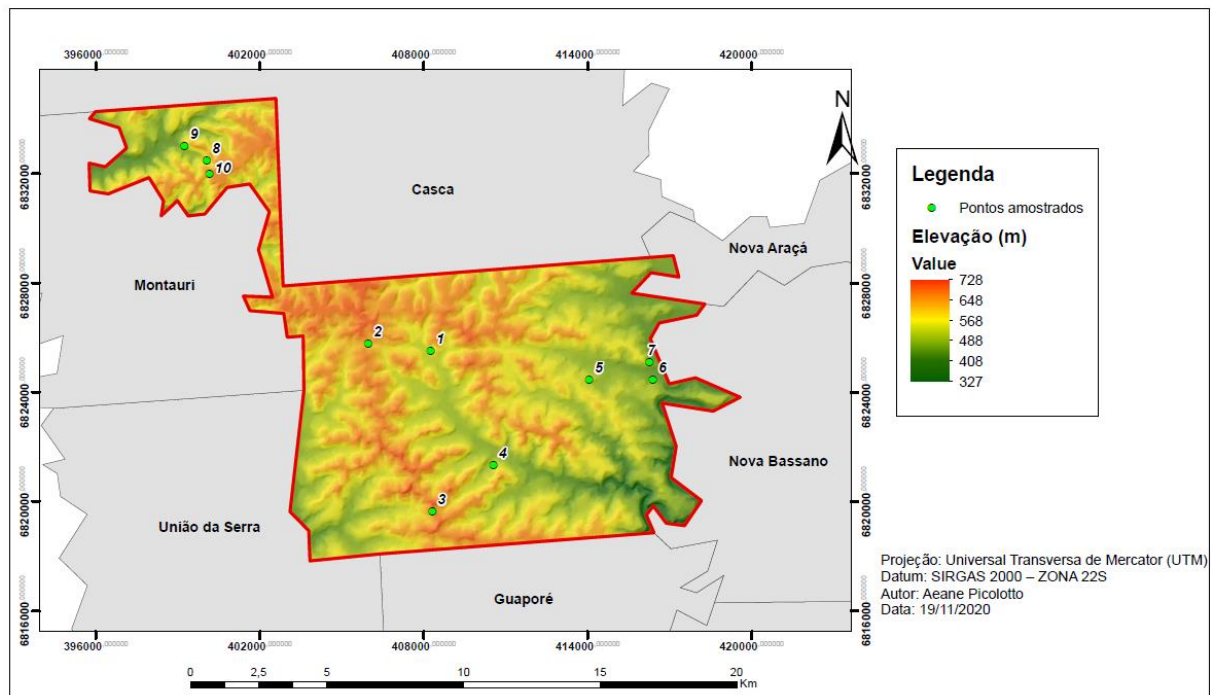
Tabela 4 - Culturas existentes nas áreas amostradas

| Ponto | Descrição |
|--------------|------------------|
| 2 | Azevém |
| 3 | Aveia |
| 5 | Azevém |
| 6 | Aveia |
| 10 | Milho |

Fonte: O Autor, 2020.

Os pontos de análise foram escolhidos de forma aleatória e estão indicados na Figura 8 a seguir.

Figura 8 – Pontos amostrados e elevação



Fonte: O Autor, 2020.

3.4 ANÁLISE DE METAIS

Laboratório de Solos da Faculdade de Engenharia e Arquitetura, acondicionadas nos sacos plásticos.

Durante 24 horas, o solo foi mantido na estufa a uma temperatura de 105°C para retirar a umidade. Posteriormente foram realizadas as pesagens para determinação da umidade.

3.4.1 Extração de cádmio e chumbo

Para a extração de cádmio e chumbo, as análises seguiram as orientações do Método 3050B (USEPA, 1996), onde, após o resfriamento das amostras foi pesado 1 g de solo e adicionado 5 ml de Ácido Nítrico (HNO₃) e 5 ml de água destilada, realizou-se o aquecimento das amostras a 95°C ± 5°C por 15 minutos. Após o resfriamento, foi adicionado 5 ml de ácido nítrico (HNO₃) concentrado e cobriu-se com vidro de relógio e esperou-se 30 minutos, após isso, colocou-se na chapa de aquecimento por 2 horas a uma temperatura de 95°C ± 5°C.

As amostras foram resfriadas e em seguida, adicionou-se 2 mL de água destilada e 3 mL de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) a 30%, novamente cobriram-se as mostras com vidro de relógio e foram levadas para aquecimento. Para ocorrer a estabilização da amostra, foi adicionado no total 8 ml de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) a 30%, em alíquotas de 1 ml. Em seguida, cobriram-se as amostras e realizou-se o aquecimento a $95^\circ C \pm 5^\circ C$ por 2 horas.

Ao final das 2 horas, adicionou-se 10 ml de Ácido Clorídrico (HCL), cobrindo com vidro de relógio e aquecendo por mais 15 minutos a $95^\circ C \pm 5^\circ C$.

Por fim, foi filtrado o digerido, utilizando filtro nº 41 e o filtrado foi colocado em frascos volumétricos de 100 ml e completado o volume com água destilada e posteriormente o volume das amostras foram colocadas em frascos de 100 ml (snap) e levadas ao Laboratório de Análises de Solos da Faculdade de Agronomia, para leitura.

3.4.2 Extração de cromo hexavalente

Para a extração de cromo hexavalente, as análises seguiram as orientações do Método 3060A (USEPA, 1996), onde, foi pesado 2,5 g de solo (umidade natural) e deixado na estufa por 24 horas, a uma temperatura de $105^\circ C$ para retirar a umidade. Posteriormente foram realizadas as pesagens para determinação da umidade.

Após resfriado, foi adicionado 50 ml de solução de digestão, 400 mg de Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$) e 0,5 ml de Solução de Fosfato. As amostras foram agitadas para homogeneizar e aquecidas a $95^\circ C \pm 5^\circ C$ por 1 hora, sendo que, a cada ± 5 min eram agitadas.

Depois de resfriadas, as amostras foram centrifugadas e filtradas com membrana 0,45 μm , após foi calibrado o pH a 7,5 com Ácido Nítrico (HNO_3) 5 N, como formou precipitado, novamente foram centrifugadas e filtradas.

O volume filtrado foi colocado em frascos volumétricos de 100 ml e completado o volume com água destilada.

Para a realização das leituras, foi utilizado o método contido na NBR 13738 (ABNT, 1996).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

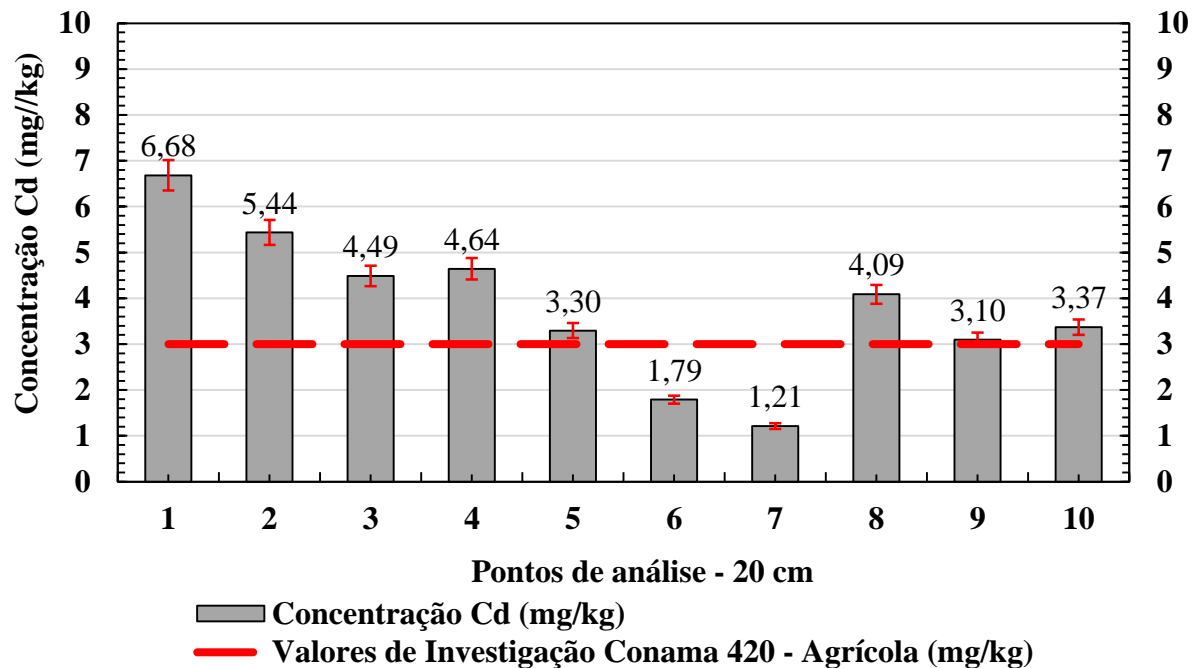
4.1 RESULTADOS OBTIDOS E COMPARAÇÃO COM A LEGISLAÇÃO

Com base nas análises desenvolvidas, conseguiu-se determinar os teores de EPTs presentes no solo do município de Serafina Corrêa.

4.1.1. Cádmio

Conforme a Figura 9 e 10, no ponto 1 foi observado o teor mais elevado de Cd, em ambas as profundidades analisadas (20 cm e 50 cm), variando entre 6,03 – 6,68 mg/kg, no entanto, como podemos, na profundidade de 20 cm, constatou-se que em um total de 10 pontos, 9 deles estão com teores superiores ao Valor de Prevenção (1,3 mg/kg) e dos mesmos 8 ultrapassam o Valor de Intervenção (3 mg/kg) definidos na Resolução Conama nº420/2009.

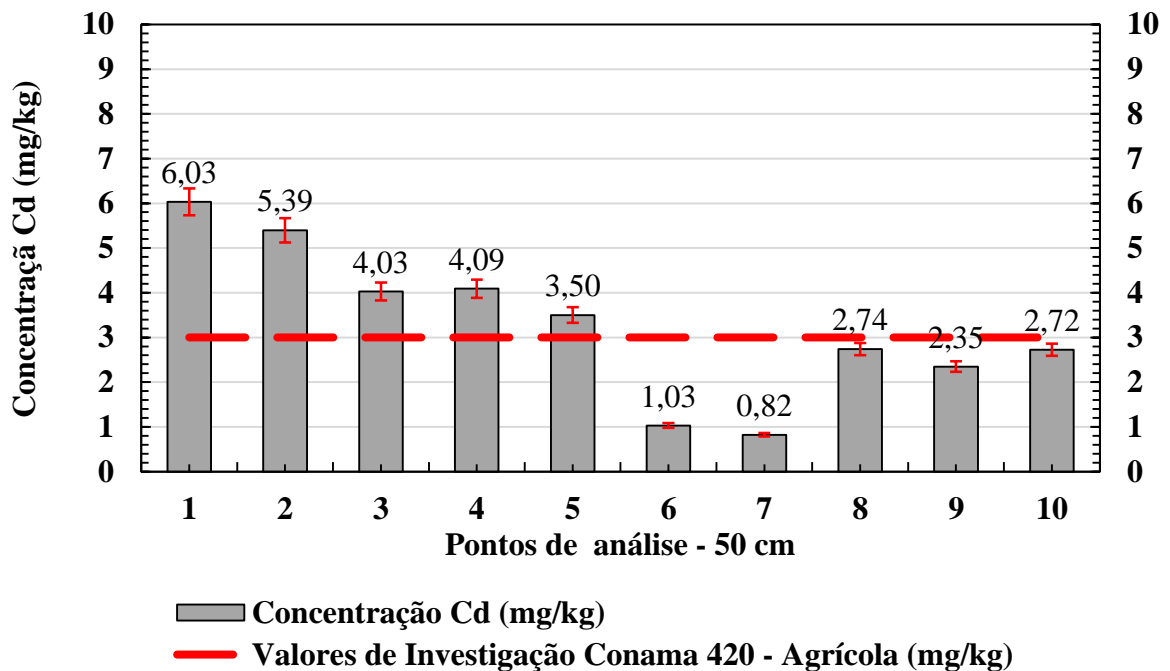
Figura 9 - Teores de Cd para profundidade de 20 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Analisando a Figura 10, os resultados para as amostras a profundidade de 50 cm, há um leve decréscimo quanto aos pontos acima do padrão para o Valor de Prevenção, totalizando 8 pontos e cai para a metade o total de pontos com teores superiores ao Valor de Investigação.

Figura 10 – Teores de Cd para profundidade de 50 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Os elevados teores de Cd nos pontos analisados podem estar associados a uma maior atividade antrópica, com solos de referência sob cultivos agrícolas e mais próximos aos centros urbanos, deste modo, com grandes possibilidades de entradas de Cd via fertilizantes e deposição atmosférica. Práticas agrícolas como fertilização, aplicação de pesticidas e adubação são bastante comuns e tendem a aumentar os conteúdos de Cd, nos solos (Ramos-Miras et al., 2011).

No entanto, podemos notar conforme Figura 10, que a uma profundidade de 50 cm os teores também estão elevados, indicando uma maior influência do material de origem em relação às atividades antrópicas.

Vale ressaltar que o valor máximo permitido é formado considerando a capacidade do solo e a retenção de metais (adsorção específica ou não específica) e seus potenciais riscos ambientais e à saúde humana. Nesse caso, há duas questões importantes que precisam ser enfatizadas. A primeira é que o teor total geralmente é usado para determinar o grau de contaminação do solo, mas a concentração da solução relacionada à disponibilidade de metais

é mais relevante para o potencial de exposição ou risco ambiental. A distribuição de metais pesados entre o solo e a solução é a chave para avaliar o impacto potencial dos metais no meio ambiente (SPOSITO, 1989).

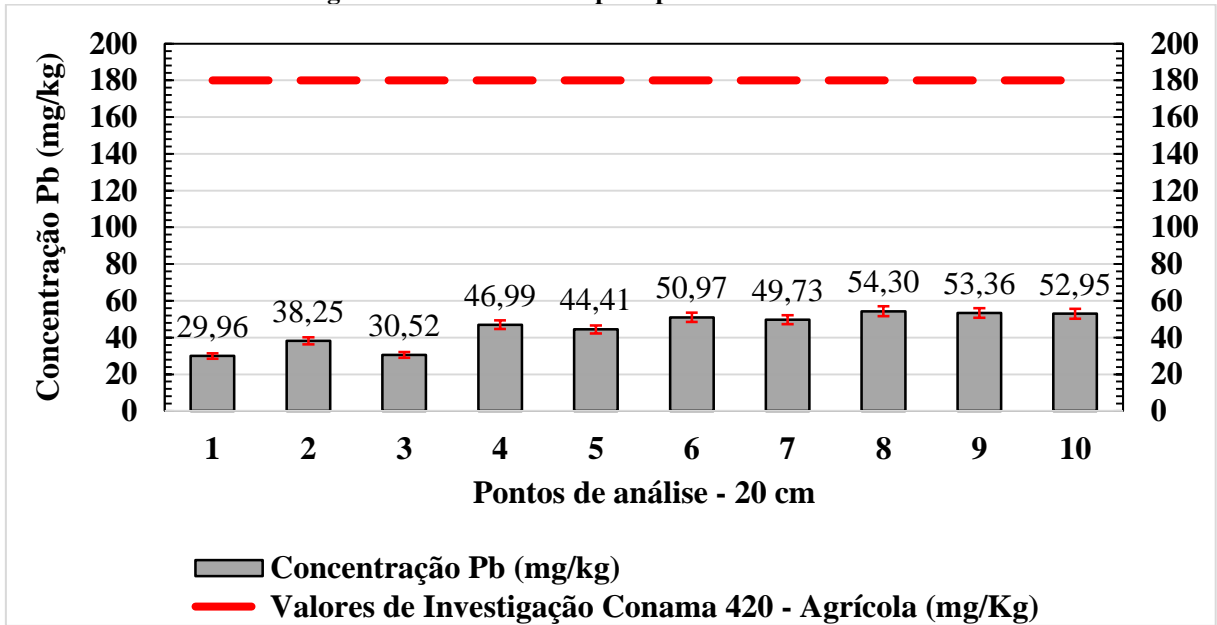
Ainda segundo o autor, o segundo problema está relacionado à interação entre matéria de origem, grau de intemperismo e teor contido no solo, ou seja, a concentração de matérias-primas ricas em minerais e contendo os referidos metais costuma ser superior ao valor permitido pelo Brasil e órgãos ambientais internacionais. Nesse caso, a falta de compreensão do conhecimento geológico da área estudada pode levar a uma conclusão equivocada, qual seja, a poluição humana. Portanto, os níveis superiores ao máximo permitido não estão necessariamente relacionados às atividades humanas.

Os teores de Cd no solo considerado não poluidores pelas atividades humanas, tanto no os níveis brasileiros como os mundiais mudaram muito, depende do tipo de matéria de origem, do grau de intemperismo e lixiviação. Aqui estão alguns exemplos do que outros autores observaram. Ker (1995) encontrou teor médio de Cd em Latossolos no Cerrado, derivado de rochas básicas no valor de 10,0 mg/kg. Oliveira & Costa (2004) constataram que o teor médio de Cd no solo foi de 1,31 mg/kg na toplotosequência do Triângulo Mineiro. Fernandes et al. (2007), determinaram o teor de Cd no solo da área olivícola de MG entre 1,82-16,22 mg/kg. Silva (2006) utilizou oligoelementos para determinar o conteúdo de Cd, Cu, Mn, Pb e Zn em Latossolo, e descobriu que o teor de Cd está entre 20-28 mg/kg.

4.1.2 Chumbo

Os teores de chumbo obtidos das amostras apresentaram variação de 29,96 mg/kg a 54,30 mg/kg em superfície (Figura 12) e 26,52 mg/kg a 52,32 mg/kg em subsuperfície (Figura 11).

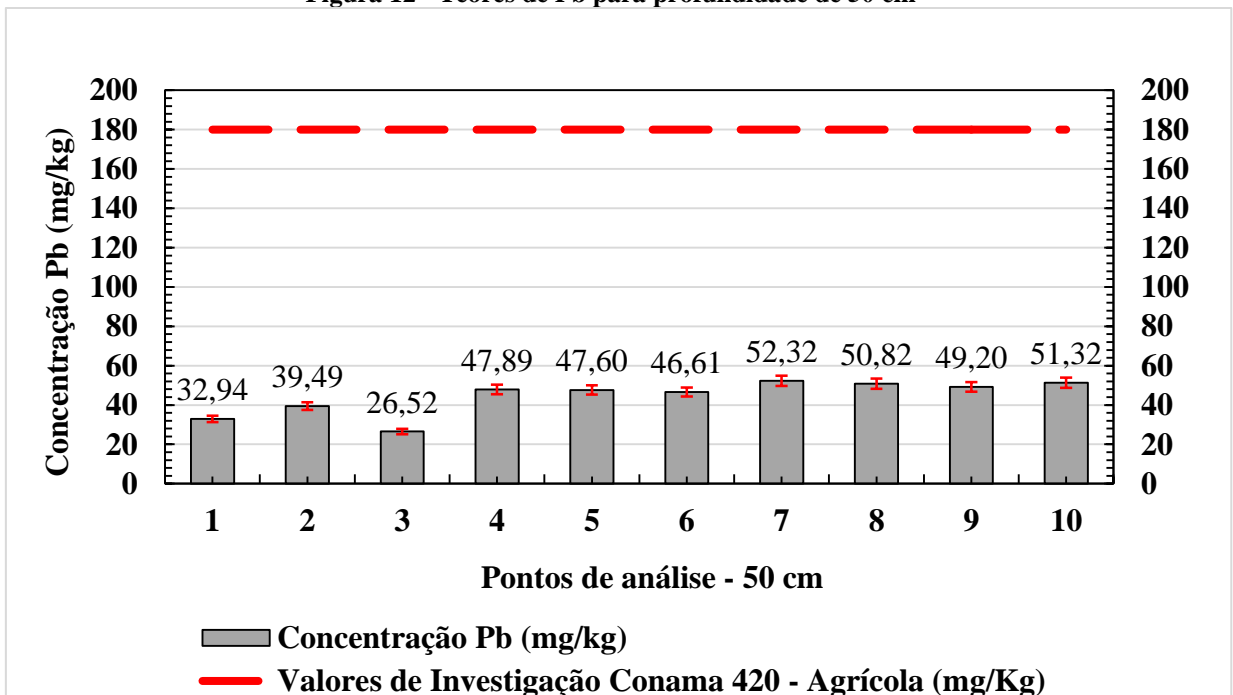
Figura 11 – Teores de Pb para profundidade de 20 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Entre os pontos analisados, os teores são diferentes, mas a variação com a profundidade de 50 cm é pequena (Figura 12).

Figura 12 - Teores de Pb para profundidade de 50 cm



Fonte: O Autor, 2020.

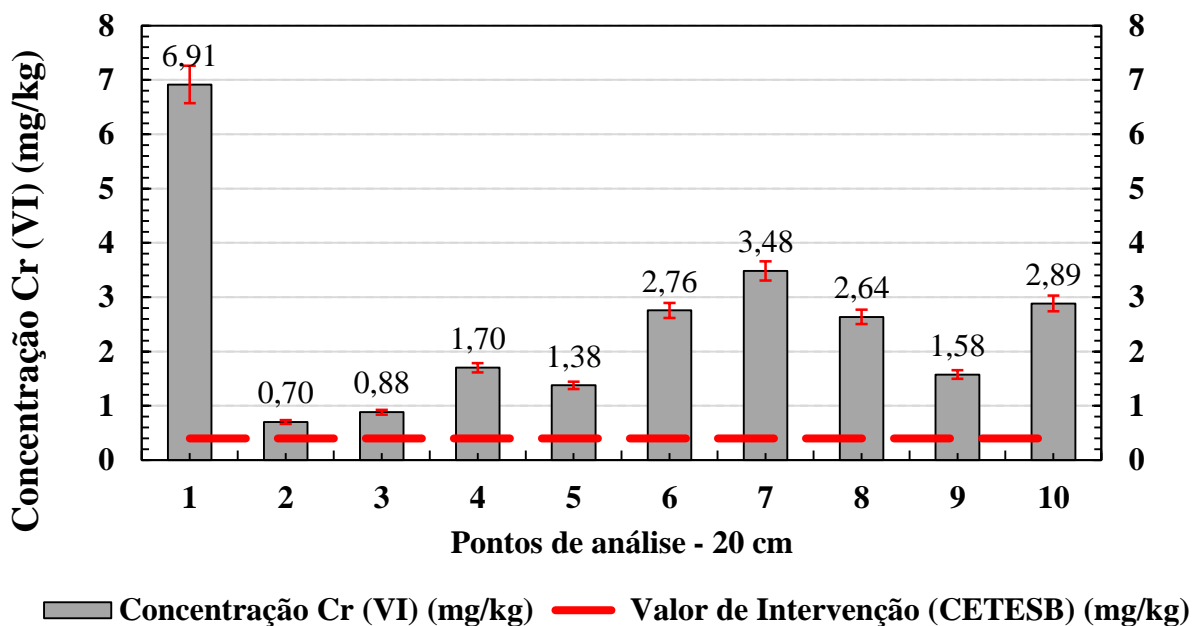
Ao avaliar os teores de chumbo em diversas classes de solos brasileiros, Pérez et al., (1995) constataram uma variação de 0,52 mg/kg a 156 mg/kg. As concentrações de chumbo dos solos analisados estão abaixo dos valores de prevenção e investigação determinados pelo CONAMA, que são de 75 mg/kg e 180 mg/kg respectivamente (CONAMA, 2009).

4.1.3 Cromo Hexavalente (VI)

Os valores de cromo hexavalente para as amostras em estudo variaram entre 0,70 mg/kg e 6,91 mg/kg nas amostras de superfície (Figura 13) e de 0,40 mg/kg a 3,576 mg/kg em subsuperfície (Figura 14). Os teores de Cr (VI) situaram-se entre 0,40 mg/kg e 6,91 mg/kg.

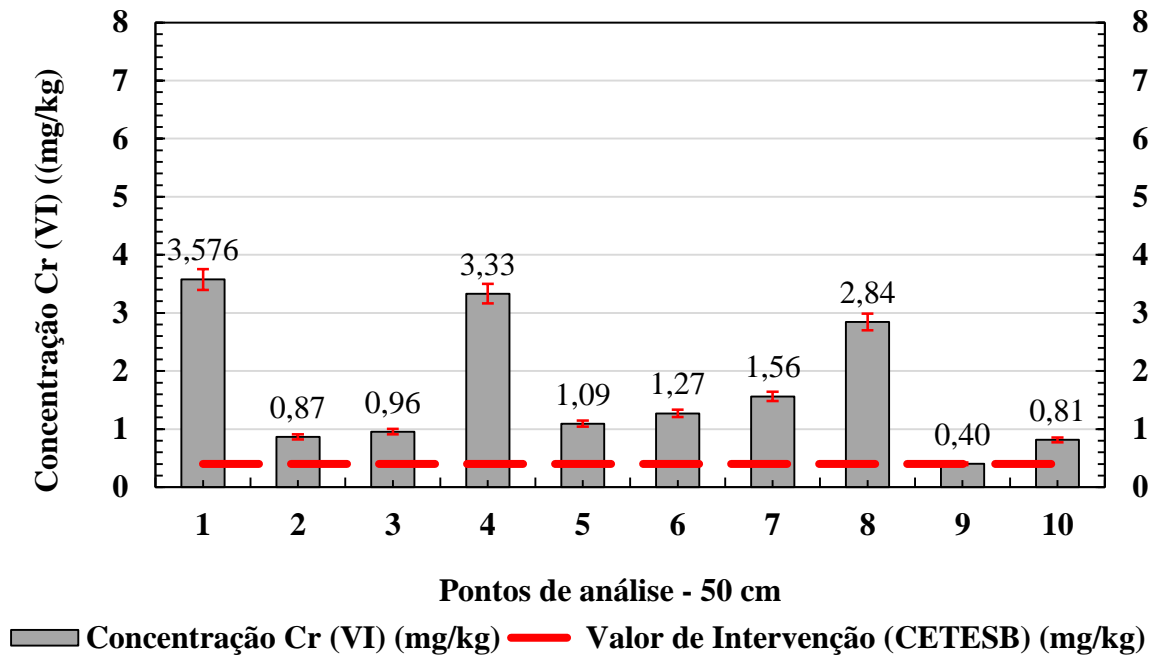
Apenas 4 localidades apresentaram uma maior variação, em subsuperfície do que em superfície. As concentrações de cromo hexavalente estão acima dos valores de intervenção, determinados pela Decisão de Diretoria nº 256/2016, que é de 0,4 mg/kg (CETESB, 2016).

Figura 13 - Teores de Cr (VI) para profundidade de 20 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 14- Teores de Cr (VI) para profundidade de 50 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Teores maiores de Cr estão associados a solos derivados de rochas ígneas máficas e sedimentos argilosos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), no entanto, o cromo trivalente (Cr^{3+}) presente no solo, pode ser oxidado para cromo hexavalente (Cr^{6+}) por óxidos de manganês, como apontado pelos autores Fendorf & Zasoski (1992), Kim et al. (2002), Negra et al. (2005), Apte et al. (2006), O estudo comprovou que a origem do cromo é natural e não está ligada a nenhum evento de poluição de origem antrópica, que os sedimentos apresentam elevadas concentrações do elemento em relação a outros contextos geológicos.

Muitos trabalhos publicados sobre solo contaminado por cromo hexavalente relataram a atividade humana como a principal fonte. São muito poucos os casos de origem natural, a maioria das obras publicadas é de ordem internacional, porque os relatórios bibliográficos nacionais de tais estudos são muito raros. A maioria dos estudos sobre a contaminação natural do solo por cromo usa rochas básicas e ultrabásicas como respaldo geológico, ou combinam os solos produzidos pelas mudanças dessas rochas com o ambiente hidrogeológico de alto pH.

4.2 ANÁLISE ESPACIAL

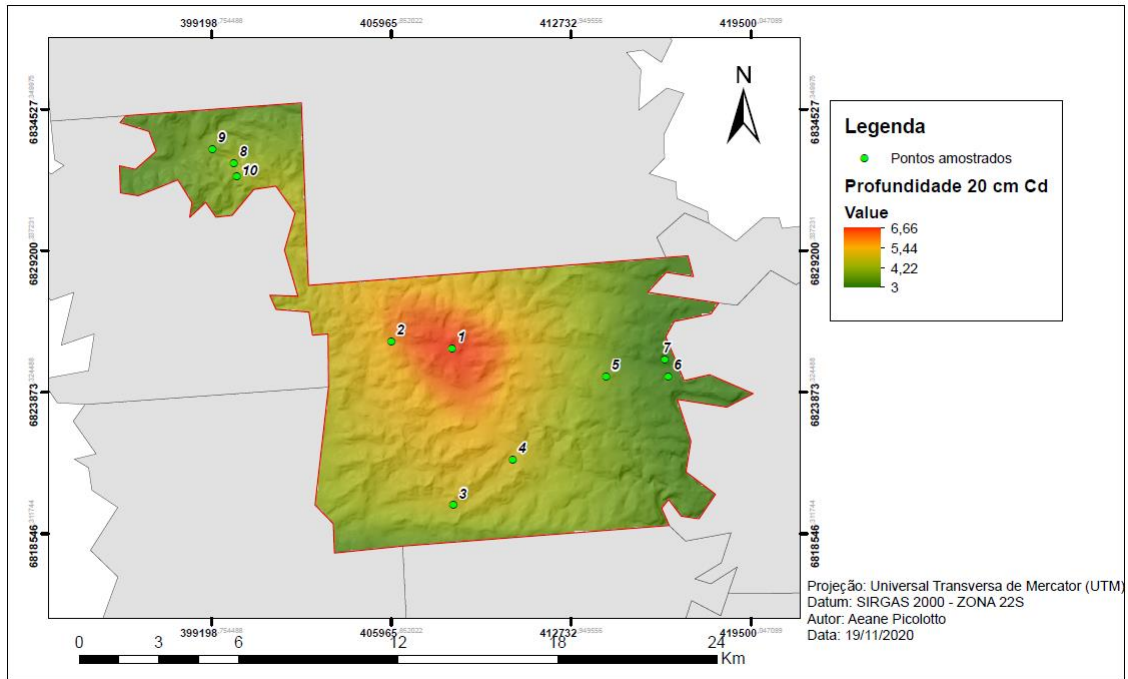
Após a análise de dados, os mesmos foram analisados espacialmente, com o auxílio do software ArcGis 10.5 (ESRI). Desta forma, são apresentados os mapas de distribuição espacial dos EPTs no município de Serafina Corrêa, conforme figuras a seguir.

Para o primeiro elemento apresentado, o Cd, observaram-se teores acima do que a Resolução Conama nº 420/2009 em 8 pontos na profundidade de 20 cm e em 5 pontos na profundidade de 50 cm.

Na Figura 15, podemos observar a concentração do Cd na profundidade de 20 cm, identificando-se dois pontos, os quais foram os que apresentaram os maiores teores desse elemento, sendo eles, 6,66 mg/kg e 5,44 mg/kg, estes locais possuem características um pouco diferentes entre si. O ponto 1, onde o elemento Cd apresentou 6,66 mg/kg é caracterizado como mata, no entanto, conforme relatos do proprietário do local, já sofreu processo antrópico, sendo utilizado como local de plantio para culturas agrícolas entre 40 a 50 anos atrás. E com o passar dos anos, por estar em um ponto com determinada declividade, foi abandonado, criando-se assim espécies de árvores e hoje conta uma área repleta de mudas de espécies nativas, oriundas de plantio de sementes, polinização e crescimento natural.

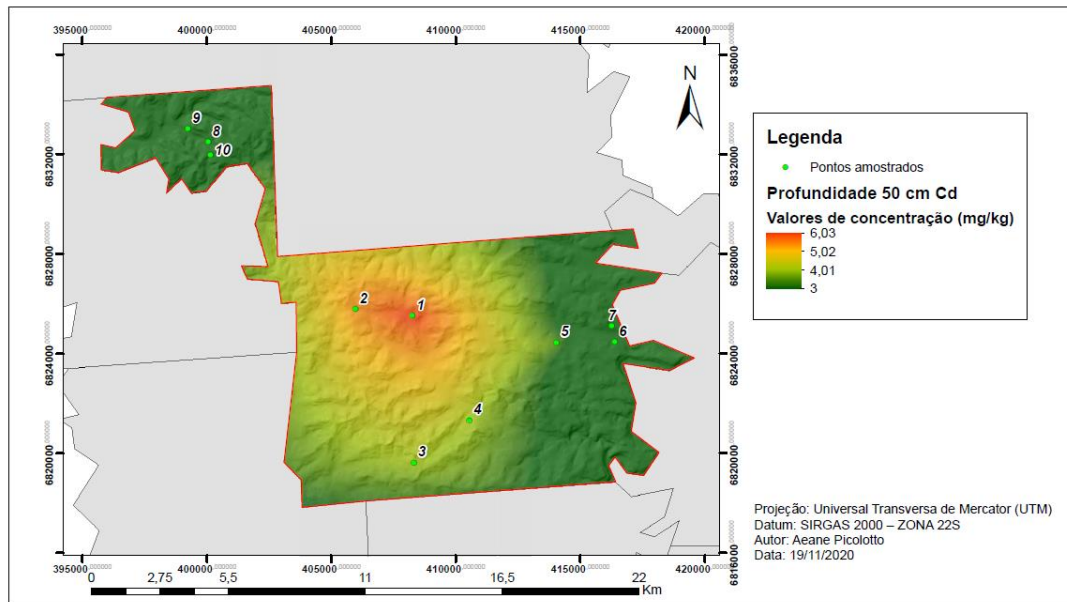
Já no ponto 2, onde o elemento Cd apresentou 5,44 mg/kg ocorre o inverso, a área sofreu processo antrópico e é utilizada para plantio de culturas agrícolas, sendo que atualmente a espécie que recobre o solo é azevém (joio), no entanto, outras culturas são cultivadas no local, tais como, milho, soja e trigo.

Figura 15- Concentração de Cd - 20 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 16 - Concentração de Cd - 50 cm



Fonte: O Autor, 2020.

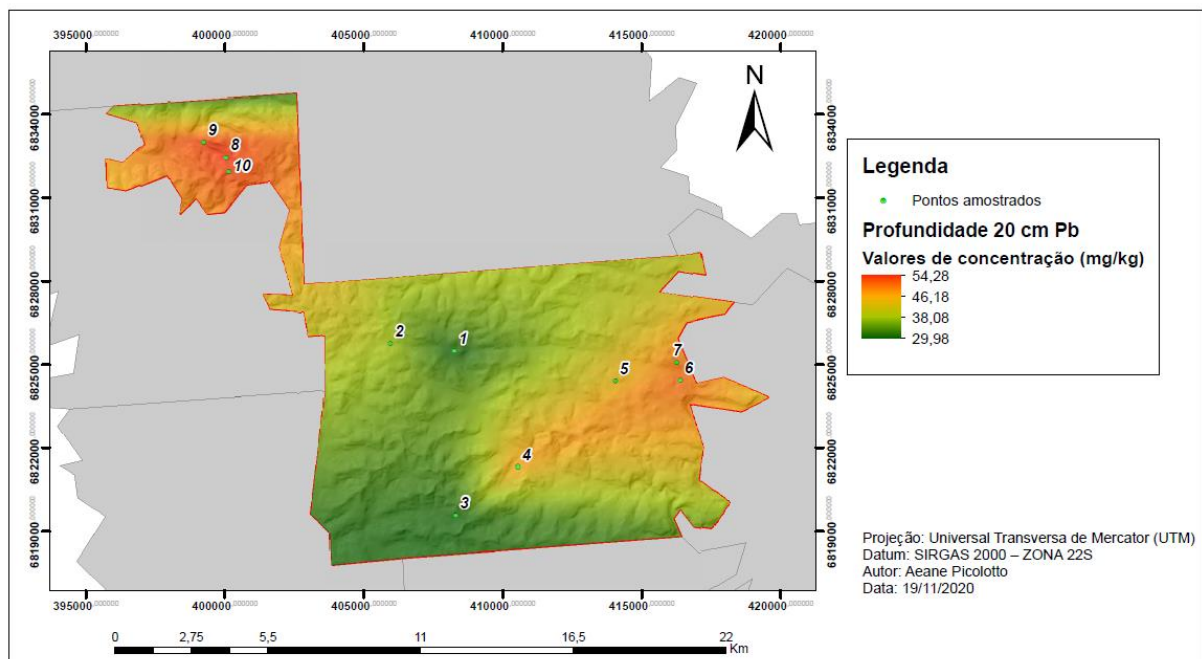
Já na Figura 16, para a profundidade de 50 cm considerando o mesmo EPT, nota-se que os níveis de concentração tiveram uma leve redução, porém não significativa, demonstrando

que tal elemento se faz presente no solo não somente na camada agricultável, oriunda de processos antropogênicos, mas também em profundidades mais relativas a formação do solo.

Quando analisado o elemento Pb, em ambas as profundidades, os valores encontrados foram inferiores ao estabelecido na Resolução Conama nº 420/2009, tendo como maior concentração encontrada o valor de 54,28 mg/kg.

Verifica-se que a disponibilidade de Pb no solo é expressiva nas áreas agricultáveis e que nos pontos onde ocorre maior concentração do espaço urbano, encontramos os menores limites detectados, conforme Figura 17.

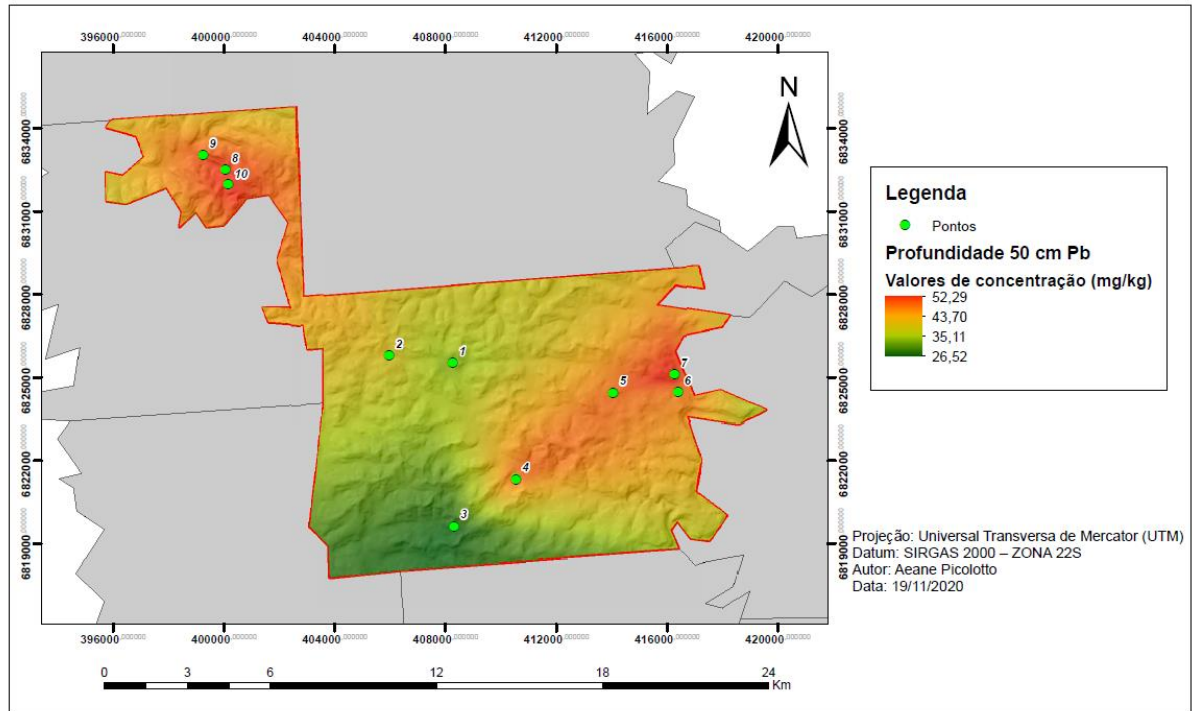
Figura 17 - Concentração de Pb - 20 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Nota-se que na profundidade de 50 cm, ocorre um leve decréscimo dos teores, e o teor máximo de concentração obtida é de 52,29 mg/kg, identificando assim, uma variabilidade do teor para o elemento conforme a Figura 18, porém, não significando que este tipo de solo possui teores elevados devido a sua formação de origem.

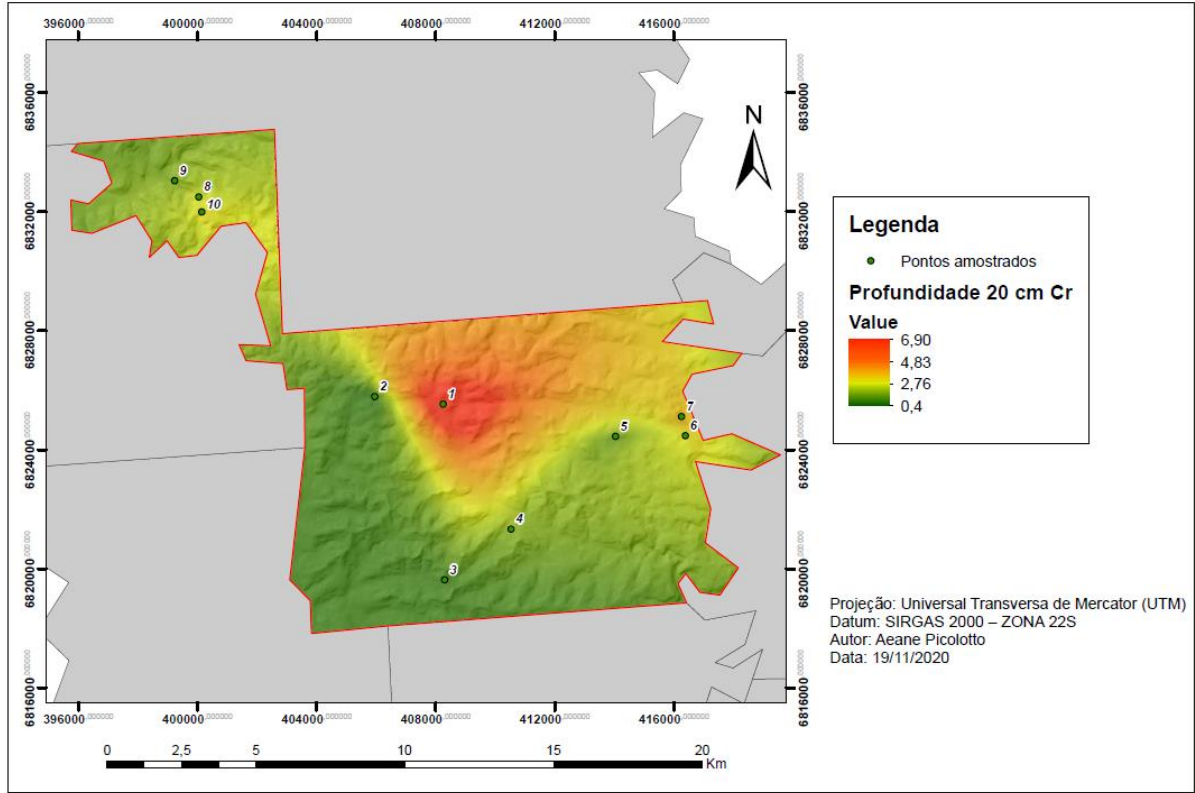
Figura 18 - Concentração de Pb - 50 cm



Fonte: O Autor, 2020.

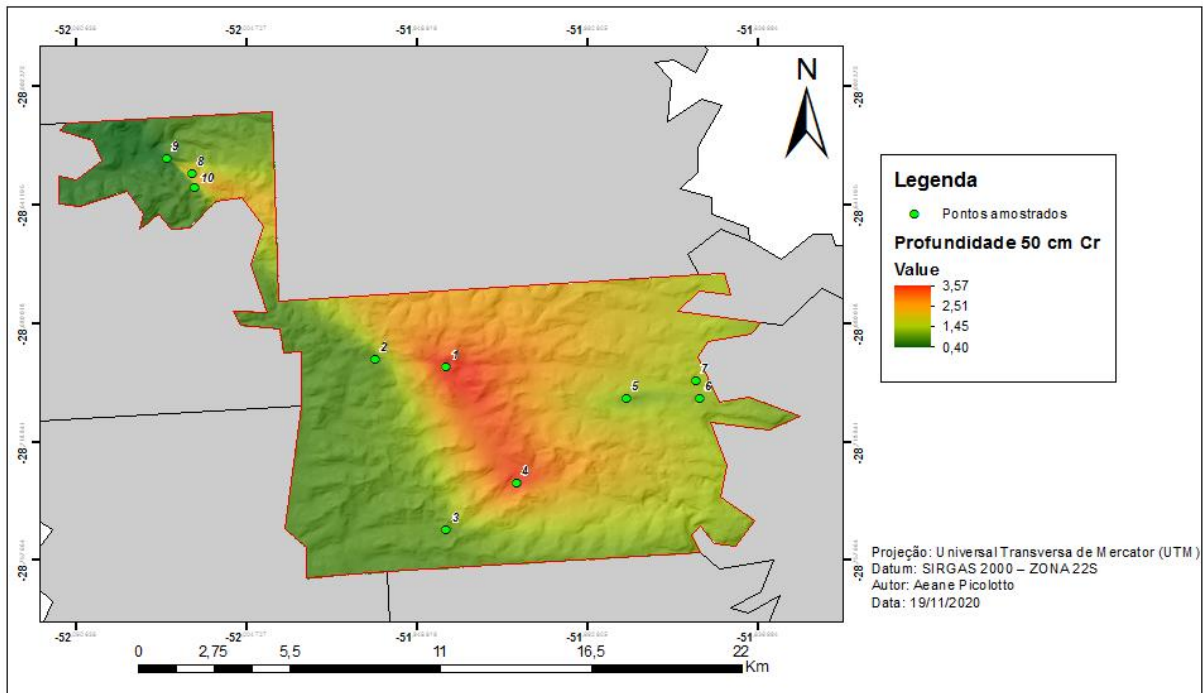
Por fim, os resultados para o elemento Cr (VI) podem ser verificados nas Figuras 19 e 20 conforme análises, em ambas as profundidades encontram-se teores elevados, ultrapassando ao estabelecido na Decisão de Diretoria nº 256/2016, da CETESB. Para a profundidade de 20 cm, foi encontrado teor máximo de 6,90 mg/kg, já para a profundidade de 50 cm, os teores sofreram um decréscimo tendo como máximo a concentração de 3,57 mg/kg de solo seco conforme apresentado na Figura 20.

Figura 19 - Concentração de Cr (VI) - 20 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 20 - Concentração de Cr (VI) - 50 cm



Fonte: O Autor, 2020.

Para ambas as profundidades, observa-se que, as maiores concentrações são oriundas de áreas povoadas, mostrando uma tendência à teores elevados nas proximidades da cidade. Raros são os casos que, elevados teores de Cr presentes no solo, são derivados de uma forma natural, no entanto, já existem estudos analisando a provável contribuição do material de origem, especialmente pelo fato de que os valores nos horizontes subsuperficiais são altos também.

5 CONCLUSÃO

Observou-se teores de Cd superiores aos Valores de Prevenção e de Investigação estabelecidos pelo CONAMA (2009), para ambas as profundidades analisadas, tendo como teores máximos encontrados 6,68 mg/kg para superfície e 6,03 mg/kg para subsuperfície. Bem como, teores de Cr (VI) superiores ao Valor de Intervenção estabelecido pela CETESB (2016), variando na faixa de 6,91 mg/kg para superfície e 3,57 mg/kg para subsuperfície, corroborando a necessidade de um maior conhecimento das diversidades regionais para a elaboração de normas nacionais.

Foram observados teores de Cd e Cr (VI) elevados em alguns horizontes superficiais e subsuperficiais de áreas agrícolas e também de áreas de mata, dessa forma, não sendo possível identificar se são de contribuição do material de origem ou de ação antrópica, especialmente pelo fato de que os valores nos horizontes subsuperficiais também estão altos.

De acordo com as recomendações da legislação nacional, o teor natural de metais determinado no solo pode ser utilizado como base para a definição do valor de referência de qualidade do solo dos estados.

A diferença entre os teores de metais pesados encontrados nos solos do mundo e de outros estados do Brasil reitera que o valor de referência de cada estado ou de cada tipo de solo precisa ser obtido de acordo com a diferença pedológica, tipo de solo e características geológicas do estado, e através deste trabalho, constatou-se a diferença existente entre VRQ pré-estabelecidos pela legislação e os valores determinados.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante das análises realizadas, sugere-se complementar os estudos, com a determinação dos teores de EPTs, levando em consideração uma maior quantidade de pontos de amostragem no mesmo Município e também é de fundamental importância o estudo dos teores de EPTs dos solos da região, bem como, ao longo dos anos, para verificar se a concentração em profundidades maiores decresce com o passar do tempo.

Além disso, sugere-se que estudos futuros envolvam também a caracterização quanto a formação dos solos, para assim determinar se o material de origem é contribuinte para os elevados teores de metais no solo.

Sugere-se também que os resultados sejam comparados com a Portaria da Fepam nº 85/2014 que determina teores para nove elementos potencialmente tóxicos para o estado do Rio Grande do Sul.

Verifica-se a necessidade de estudos viabilizando o conhecimento dos teores de EPTs presentes no solo da região, pois como comprovado neste, os VRQ determinados pela Resolução Conama nº 420/2009, não são representativos à todos os tipos de solos, incluindo os do Rio Grande do Sul.

REFERÊNCIAS

ABREU, Cleide Aparecida de; ABREU, Mônica Ferreira De; ANDRADE, João Carlos de. **Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPAE Mehlich-3**. *Bragantia*, vol. 57 n. 1 Campinas, 1998.

AHMAD, W.; NAJEEB, U.; ZIA, M. H. **Chapter 2 - Soil Contamination with Metals: Sources, Types and Implications**. In: HAKEEM, K. R.; SABIR, M.; ÖZTÜRK, M.; MERMUT, A. R. (Ed.). *Soil Remediation and Plants*, Academic Press, San Diego, p. 37-61, 2015. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-799937-1.00002-4>. Acesso em: 27 de agosto de 2020.

ALLEONI, L.R. F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. **Atributos do solo relacionados a adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais**. *Acta Scientiarum Agronomy*, cidade, v.27, n.4, p.729-737, 2005.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. London: Blackie Academic & professional, 1995. 368 p.

_____. **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley & Sons, p. 39, 1990.

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

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

ANGELIS, C. D.; GALDIERO, M.; PIVONELLO, C.; SALZANO, C.; GIANFRILLI, D.; PISCITELLI, P.; LENZI, A.; COLAO, A.; PIVONELLO, R. **The environment and male reproduction: The effect of cadmium exposure on reproductive function and its implication in fertility**. *Reproductive Toxicology*, 73:105-127, 2017.

APTE, A. D.; TARE, V.; BOSE, P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. B128, p. 164–174, 2006.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **ATSDR's Substance Priority List**. U.S. Department of Health and Human Services, 2017. Disponível em: < <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html> >. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

BAGCHI, D.; STOHS, S. J.; DOWNS, B. W.; BAGCHI, M.; PREUSS, H. G. **Cytotoxicity and oxidative mechanisms of different forms of chromium**. *Toxicology*, 180(1):5-22, 2002.

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. **The Science of the Total Environment** vol 264, p. 127-139, 2001.

BELLÉ, Ricardo Coradi. **Identificação de áreas suscetíveis a deslizamentos em Serafina**

Corrêa – RS. 2018. 105 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo. 2018.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, n. 109, p. 125–133, 2011.

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

BIONDI, C.M; NASCIMENTO, C.W.A.; FABRICIO NETA, A.B.; RIBEIRO, M.R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência em Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1057-1066, 2011.

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

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

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

CAPRA, Gian Franco; COPPOLA, Elio; ODIERNA, Pierclaudio; GRILL, Eleonora; VACCA, Sergio; BUONDONNO, Andrea. Occurrence and distribution of key potentially toxic elements (PTEs) in agricultural soils: a paradigmatic case of study in an area affected by illegal landfills. **Journal of Geochemical Exploration**, v.145, p. 169-180, 2014.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações: Fundamentos.** 6 ed., Editora LTC, 1988.

CARVALHO, A. V. S., CARVALHO, R. ABREU, C. M. P., FURTINI NETO, A. E. **Produção de matéria seca e de grãos por plantas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas em solos tratados com metais pesados.** Química Nova, v. 31, n. 5, p. 949-955, 2008.

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 de agosto de 2020.

_____. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, p. 247, 2001.

_____. **Decisão de diretoria N°195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.** Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: 20 de agosto 2020.

_____. **Ficha de Informação Toxicológica: Chumbo.** De: abril de 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2020.

_____. **Ficha de Informação Toxicológica: Cromio.** De: março de 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Cromio.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2020.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - **Resolução Nº. 420, 2009.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>.

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, Ivone Freire. **Polícia e Sociedade. Gestão de Segurança Pública, Violência e Controle Social.** Ed., Salvador: EDUFBA, 2005.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil.** Química Nova, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

CRUZ, N; RODRIGUES, S.M.; COELHO, C.; CARVALHO, L.; DUARTE, A.C.; PEREIRA, E.; ROENKENS, P.F.A. **Urban agriculture in Portugal: availability of potentially toxic elements for plants uptake.** Applied Geochemistry, 44, p. 27-37, 2014.

DOULA, M. K.; SARRIS, A. **Chapter 4 - Soil Environment.** In: POULOPOULOS, S. G.; INGLEZAKIS, V. J. (Ed). Environment and Development. Elsevier, Amsterdam, 2016, p.213-286. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-62733-9.00004-6>. Acesso em: 15 de agosto de 2020.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos / Humberto Gonçalves dos Santos ... [et al.]. – 5. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2018. 356 p.**

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. ; ANJOS, L. H. C. **Estimation of reference values for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Brazilian soil.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 37, p. 945-959, 2006.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. ; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006

FADIGAS, Francisco Souza; AMARAL SOBRINHO, Nelson Moura Brasil do; ANJOS, Lucia Helena Cunha dos; MAZUR, Nelson. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region, **Sci. Agric.** (Piracicaba, Braz.), v.67, n.1, p.53-59, January/February 2010.

FENDORF, S. E.; ZASOSKI, R. Chromium (III) oxidation by MnO₂ 1- characterization. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 79-85, 1992.

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental – RS. **Portaria FEPAM N.º 85/2014**. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul”. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul], Porto Alegre, RS, de 11/09/2014. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>. Acesso em 21 de agosto de 2020.

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

FINCH, H. J. S.; SAMUEL, A. M.; LANE, G. P. F. 3 - **Soils and soil management**. In: Lockhart & Wiseman’s Crop Husbandry Including Grassland (Ninth Edition), Woodhead Publishing, p.37-62, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9781782423928.1.37>. Acesso em: 16 de agosto de 2020.

GARCIA, I.; DORRONSORO, C. **Contaminacion del Suelo**. Curso: Tecnología de Suelos. Tema 15. Disponível em: <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15>. Acesso em: 04 setembro de 2020.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. **Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos**. Tópicos em Ciências do Solo, 4:345-390, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230683147_ELEMENTOS-TRACO_EM_SOLOS_E_SISTEMAS_AQUATICOS. Acesso em: 30 de agosto de 2020.

GUILHERME.L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. MARCHI, G. **Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos**. In: VIDAL-TORRADO, P.; Alleoni.L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. Tópicos de Ciência do Solo, vol.4. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, P.345-390, 2005.

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

GÜVEN, Duyusen E.; AKINCE, Görken. Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. **Grazi University Journal of Science**. V. 24 (1), p. 29-34, 2011. Disponível em: <https://dergipark.org.tr/en/pub/gujs/issue/7418/96796>. Acesso em: 27 de agosto de 2020.

HERNBERG, S. Lead poisoning in a historical perspective. **American Journal of Industrial Medicine**, 38:244-254, 2000.

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

HUGEN, CAMILA. MIQUELLUTI, J.D.; CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, J.A.; FERREIRA, E.R.N.C; POZZAN,M. Teores de Cu e Zn em solos de diferentes litologias em Santa Catarina.

Revista Brasileira de Engenharia Ambiental e Agrícola-v.17, n° 6, p.622-628, 20133 – Campina Grande- Paraíba.

IBGE - FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA **Manual Técnico de Pedologia – 2ª ed, - Rio de Janeiro, RJ; 2007. 316 p.**

IBGE - FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE Cidades: Serafina Corrêa – RS.** Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/serafina-correa/panorama>. Acesso em: 25 de agosto de 2020.

JORDÃO, C. P., ALVES, N. M., PEREIRA, J. L., BELLATO, C. R. **Adsorção de íons Cu²⁺ em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico.** Química Nova, v. 23, p. 5-11, 2000.

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.** Berlin: Springer-Verlag. 2007. 550 p.

KATZUNG, B. G.; MASTERS, S. B.; TREVOR, A. J. **Intoxicação por metais pesados e quelantes.** In: Katzung, B. G. Farmacologia e clínica, (12):1013-1023, 2014.

KER, J.C. **Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização de elementos-traços de Latossolos do Brasil.**1995. 181p. Tese (PHD) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1995.

KIERCZAK, J.; NEEL ,C.; ALEKSANDER-KWATERCZAK , U.; HELIOS-RYBICKA, E.; BRIL, H.; PUZIEWICZ , J. **Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach.** Chemosphere, v. 73, p. 776–784, 2008.

KIM, J. G.; DIXON, J. B.; CHUSUEI, C.C.; DENG, Y.; (2002). Oxidation of Chromium(III) to (VI) by Manganese **Oxides.** **Soil Science Society of America Journal**, Vol. 66, p. 306-315.

LIU, J.; GOYER, R. A.; WAALKES, M. P. **Toxic effects of metals.** In: **Klaassen, C.D.** (Ed.). Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons. New York: McGraw Hill, (7):931-979, 2008.

MARWA, M.M.E., MEHARG, A.A., RICE, C. M. Risk assessment of potentially toxic elements in agricultural soils and maize tissues from selected districts in Tanzania. **Science of Total Environment**, v. 416, p. 180-186, 2012.

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

MELO JÚNIOR, G. **Argumentos em favor do percentil 90 na atual proposta da Resolução 420 do CONAMA.** Discussões do Grupo de Trabalho (GT) da Câmara Técnica de Controle e Qualidade Ambiental do CONAMA, p. 13, 2008.

MILEUSNIĆ, M.; MAPANI, B.S.; KAMONA, A.F.; RUŽIČIĆ, S.; MAPAURE, I.; CHIMWAMUROMBE, P.M. Assessment of agricultural soil contamination by potentially toxic metals dispersed from improperly disposed tailings, Kombat mine, Namibia. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 409-420, 2014.

NEGRA, C., ROSS, D. S., LANZIROTTI, A.; (2005). Oxidizing Behavior of Soil Manganese: Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH. **Soil Science Society of America Journal**, Vol. 69, p. 87-95.

NOHYNEK, G. J., ANTIGNAC, E., RE, T., TOUTAIN, H. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 243, n. 2, p. 239-259, 2010.

NÚÑES, J. E. V.; SOBRINHO, N. M. B. A do; MAZUR, N.; Sistemas de preparo de solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsicum Annum L.*). **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n.1, p. 113-119, 2006.

OLIVEIRA, E. D. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 174 -2003, 2003.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p.785-796, 2004.

OLIVEIRA, F.C.; MATIAZZO, M.E. **Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar**. Scientia Agricola, Piracicaba, v. 58, p. 581–593, 2001.

PAOLIELLO, Monica Maria Bastos; CHASIN, Alice Aparecida da Matta. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. v. 3 Salvador: Centro de Recursos Ambientais, (Série Cadernos de Referência Ambiental), 2001.

PATRA, R.C.; RAUTRAY, A.K.; SWARUP, D. Oxidative stress in lead and cadmium toxicity and its amelioration. **Journal of Veterinary Internal Medicine**, 1-9, 2011.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FERNANDES F°, E.I.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; MELO S.B.; FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p. 2041-2051, 2010.

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M.F.C. & MENEGUELLI, N.A. **Avaliação dos teores totais de alguns elementos micronutrientes e metais pesados em alguns solos**. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 30. 1995, Viçosa, MG. Resumos Expandidos. Viçosa, MG: SBCS, 1995. P.214-216.

PIERANGELI, M. A. P.; EGUCHI, E. S.; RUPPIN, R. F.; Vieira, F.V; COSTA, R. B. F. **Teores de As, Pb, Cd e Hg e fertilidade de solos da região do Vale do Alto Guapore, sudoeste do estado de Mato Grosso**. Acta Amazonica, vol. 39, p. 59-67, 2009.

PREFEITURA MUNICIPAL DE SERAFINA CORRÊA. **Plano Municipal de saneamento básico do município de Serafina Corrêa – RS.** 2013.

_____. **Plano Municipal de Gestão de Resíduos Sólidos – RS.** 2012.

RAMOS-MIRAS, J.J.; ROCA-PEREZ, L.; GUZMÁN-PALOMINO, M.; BOLUDA, R.; GIL, C. Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 110, p. 186–192, 2011.

REDON, Paul-Olivier; BUR, Thomas; GUIRESSE, Maritxu; PROBST, Jean-Luc; TOISER, Aurore; REVEL, Jean-Claude; JOLIVET, Claudy; PROBST, Anne. **Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France.** *Geoderma*, v. 206, p. 112-122, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016706113001419>. Acesso em: 30 de agosto de 2020.

RELIGA, P.; KOWALIK, A.; GIERYCZ, P. Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 288-292, 2011.

ROCA, Núria; PAZOS; Mabel Susana; BECH, Jaume. **Background levels of potentially toxic elements in soils: A Study in Catamarca** (A Semiarid Region in Argentina). *Catena*, v.92, p. 55-66, 2012.

SABBAS, T., POLETTINI, A., POMI, R., ASTRUP, T., HJELMAR, O., MOSTBAUER, P., CAPPAL, G., MAGEL, G., SALHOFER, S., SPEISER, C., HEUSS-ASSBICHLER, S., KLEIN, R., LECHNER, P. **Management of municipal solid waste incineration residues.** *Waste Management*, v. 23, p. 61-88, 2003.

SADAO, M. Intoxicação por chumbo. **Revista de Oxidologia**, 37-42, 2002.

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

SARKAR, A.; RAVINDRAN, G.; KRISHNAMURTHY, V. A brief review on the effect of cadmium toxicity: from cellular to organ level. **International Journal of Bio -Technology and Research**, 3:17–36, 2013.

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, Y.J.A.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M. **Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples.** *Environmental Monitoring and Assessment*, v.186, p.47-53, 2013.

SILVA, M.L.S. **Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas.** 2006. 112p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.

SINGER, M. J. Pedology | Basic Principles. In: HILLEL, D. (Ed.). **Encyclopedia of Soils in the Environment**, Elsevier, Oxford, p. 151-156, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00001-1>. Acesso em: 19 de agosto de 2020.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo. Piracicaba**, 2004. 202p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 268p.

_____. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008. 329 p.

TAVARES, S. R. de L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: Conceitos básicos e fundamentos**. Rio de Janeiro, ed. 1, 147 p., 2013.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method USEPA (United States Environmental Protection Agency). Soil Screening Guidance: Technical Background Document. EPA/540/R-95/128**. Washington, DC: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, p. 168, 1996.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method USEPA (United States Environmental Protection Agency 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. 1996a. 12p.

VALLADARES, G. S; CAMARGO, O. A. de; AZEVEDO, E. C. de; SILVA, AL. M. C.; **Variabilidade Espacial e Disponibilidade de Zinco em Solos de Vinhedos e Adjacências da Região Vitícola de Jundiá, SP**. In: XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, FLORIANÓPOLIS, SC: INPE, 2007. p. 449-456.

WAALKES, M. P. **Cadmium carcinogenesis in review**. Journal of Inorganic Biochemistry, 79:240–244, 2000. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10830873/>. Acesso em: 27 de agosto de 2020.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. **Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation**. ISRN Ecology, v.2011, 20p., 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5402/2011/402647>. Acesso em: 18 de agosto de 2020.

ZHANG, G. et al. **Historical change of heavy metals in urban soils of Nanjing, China during the past 20 centuries**. Environment International, v. 31, p. 913-919, 2005.

ZHANG, Y. et al. Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cádmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 309-319, 2008.