



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCAR
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS – CCA – *Campus Araras*
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente - PPGAA



VALORES DE REFERÊNCIA DE ELEMENTOS INORGÂNICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

JOÃO LUIZ CONSONNI

ARARAS-SP
Julho – 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCAR
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS – CCA – *Campus Araras*
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente - PPGAA

VALORES DE REFERÊNCIA DE ELEMENTOS INORGÂNICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Agricultura e Ambiente (PPGAA),
da Universidade Federal de São
Carlos (UFSCar) como requisito
para a obtenção do título de
**Mestre em Agricultura e
Ambiente.**

JOÃO LUIZ CONSONNI

Orientador: Prof. Dr. Marcio Roberto Soares
Co-orientadora: Profa. Dra. Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho

ARARAS-SP
Julho – 2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C755vr

Consonni, João Luiz.

Valores de referencia de elementos inorgânicos potencialmente tóxicos em solos do Estado de São Paulo / João Luiz Consonni. -- São Carlos : UFSCar, 2015. 82 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Qualidade ambiental. 2. Solos - poluição. 3. Elementos potencialmente tóxicos. 4. ICP-OES. I. Título.

CDD: 574 (20^a)



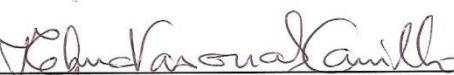
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Luiz Consonni, realizada em 08/07/2015:



Prof. Dr. Márcio Roberto Soares
UFSCar



Profa. Dra. Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho
UFSCar



Prof. Dr. José Carlos Casagrande
UFSCar



Prof. Dr. Estevão Vicari Mellis
IAC

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

À minha esposa Eliza.
Aos meus filhos, Sílvio e Cíntia,
pela ajuda, incentivo e
compreensão nesta caminhada,
Ofereço.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades e alegrias que me presenteou, juntamente com pessoas que ajudaram a levar adiante meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcio Roberto Soares e à Prof^a Dr^a Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho, orientador e co-orientadora, pela disponibilidade, dedicação, esmero e valiosa motivação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Carlos Casagrande, pelo incentivo, suporte e contribuição para que a realização deste projeto pudesse chegar a bom término.

Aos professores do DRNPA, pelo incentivo na realização de uma pós-graduação.

Às secretárias da pós-graduação Cris e Sirlene por dar suporte quando as dúvidas surgiam.

Aos colegas de trabalho, Camila, Larissa, Campagna, Roberto e João Henrique que ajudaram e deram suporte quando precisa cumprir minhas obrigações na pós.

À Embrapa Pecuária Sudeste e a Dr^a Ana Rita Araujo Nogueira e Dr. Gilberto Batista de Souza que permitiram que utilizasse além do espaço físico seus conhecimentos que me ajudaram na elaboração deste trabalho.

Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste, Carlos Eduardo (Cadu), Vitor e Cristina que me ajudaram na realização das análises.

Às pós-graduandas, Tatiane, Carol e Rachel que além de ajudarem nas análises, proporcionaram uma passagem agradável no período que estive na Embrapa Pecuária Sudeste.

À minha esposa Eliza, meus filhos Sílvia e Cíntia, que não mediram esforços para ajudar na realização deste trabalho com incentivos, críticas e compreensão. Obrigado pelas muitas vezes que fizeram todo o trabalho para que eu tivesse mais tempo para dedicar à pós-graduação. Com vocês o trabalho foi mais gratificante.

Aos meus pais (*in memoriam*), que em sua sabedoria, sempre disseram que a melhor herança que poderiam deixar aos filhos seria o estudo.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Origem dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs).....	3
2.2. Órgãos ambientais reguladores e valores orientadores para solos.....	6
2.3. Protocolos experimentais para digestão ácida e extração de EPTs.....	9
3. OBJETIVOS	13
4. HIPÓTESE	14
5. MATERIAL E MÉTODOS	14
5.1. Solos	14
5.1.1. Moagem das amostras de solo	15
5.2. Uso de amostra certificada.....	19
5.3. Reagentes e materiais.....	19
5.4. Instrumentação.....	21
5.4.1 Pesagem.....	21
5.4.2. Purificação dos ácidos	22
5.4.3 Digestão ácida em vaso fechado	22
5.4.4 Determinação das concentrações de EPTs por ICP OES	26
5.5 Tratamento estatístico	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
6.1. Limites de detecção e de quantificação de EPTs	30
6.2. Teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs)	31
6.2.1. Análise da correlação de Pearson.....	38
6.3. Avaliação dos métodos e amostra certificada	42
6.4. Comparação dos VRQs para EPTs em solos	47
6.5. Valores anômalos.....	50
6.6. Teste de normalidade de distribuição (<i>Shapiro-Wilk</i>).....	57
6.7. Teores de EPTs nos percentis 75 e 90.....	58
6.8. Análise crítica e proposta de novos VRQs para solos do Estado de São Paulo	63
6.8.1. Conjunto de solos.....	64
6.8.2. Definição do percentil (P75 ou P90) para derivação de VRQs	66
7. CONCLUSÕES	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
9. ANEXOS	77

Resumo

O emprego de listas com valores orientadores tem sido prática nos países com tradição no monitoramento da qualidade dos recursos naturais. A primeira etapa de um programa de monitoramento de poluição é o estabelecimento das concentrações naturais dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em solos não contaminados, para a definição de valores de referência de qualidade (VRQs). Valores médios da concentração total de EPTs no âmbito mundial são muito heterogêneos e decorrem da diversidade dos solos, dos métodos de extração e das técnicas de determinação analítica. Os valores de referência preconizados pela CETESB foram obtidos de amostras de 13 solos, submetidas ao protocolo USEPA SW 846 3050, cujos teores foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). O objetivo deste trabalho foi contribuir para o aprimoramento dos VRQs de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn em solos paulistas, utilizando amostras superficiais (0-20 cm) de 30 solos representativos dos limites estaduais, coletadas em áreas isentas de perturbação antrópica. As amostras de solo foram submetidas aos protocolos USEPA SW 846 3051, 3051 A e 3052, com digestão ácida assistida por forno micro-ondas. Os teores naturais de EPTs foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os métodos de extração foram avaliados utilizando a amostra certificada de solo NIST SRM 2709 San Joaquin. Médias aritméticas foram adotadas para descrever a tendência central e a variação dos resultados provenientes das diferentes digestões e para definir os VRQs nos percentis 75 e 90. Independentemente do método de extração, os teores médios de EPTs apresentaram a seguinte amplitude de variação (mg kg^{-1}): Al - 27.118 a 42.865; Ba - 78 a 101; Fe - 6.318 a 35.888; Cd - ND a 2,2; Co - 18 a 37; Cr - 39 a 59; Cu - 43 a 61; Mn - 176 a 623; Ni - ND a 61; V - 111 a 193; Zn - 63 a 68. Os teores de Al, Co, Cu, Fe, Mn, V e Zn correlacionaram-se com os teores de argila, de óxidos de ferro cristalinos (Fe_{DCB}) e de óxidos de ferro amorfos (Fe_{OX}) dos solos. O método 3052 resultou em teores percentuais de recuperação dentro dos limites considerados aceitáveis para a amostra certificada. Dentre os métodos recomendados pela Resolução CONAMA n.420/2009, o 3051 A foi o que melhor se correlacionou com o método 3052, sendo considerado o método com maior potencial para aprimorar os VRQs de solos do Estado de São Paulo. Os novos VRQs sugeridos para solos do Estado de São Paulo foram (mg kg^{-1}): a) percentil 75: Al - 66.700; Ba - 68; Cd - 1,53; Co - 16; Cr - 47; Cu - 20; Fe - 24.830; Mn - 333; Ni - 57; V - 66; Zn - 61; percentil 90: Al - 99.820; Ba - 113; Cd - 1,78; Co - 30; Cr - 62; Cu - 32; Fe - 39.280; Mn - 480; Ni - 113; V - 119; Zn - 65. Os VRQs diferiram daqueles atualmente praticados

pela CETESB, indicando que o uso do ICP OES para determinar teores naturais EPTs, extraídos pelo método USEPA 3051 A, a partir de um conjunto maior e mais representativo de solos, subsidiou o aprimoramento dos VRQs, podendo contribuir para a melhoria das estimativas de avaliação de risco ambiental para as condições edafoclimáticas do Estado de São Paulo.

Palavras-chave: poluição do solo, valores orientadores de referência, elementos potencialmente tóxicos, digestão ácida assistida por forno micro-ondas, ICP OES, qualidade ambiental.

Summary

The use of guiding values has been the practice in countries with tradition in monitoring the quality of natural resources. The first step of a pollution monitoring program is to establish the natural concentrations of potentially toxic elements (PTEs) in uncontaminated soil to the development of background values. Mean values of total PTE concentration in worldwide are very heterogeneous and resulting from different soils, extraction methods and techniques of analytical determination. The background values recommended by CETESB were obtained from samples of 13 soils, submitted to USEPA SW 846 3050 protocol, whose PTE contents were determined by atomic absorption spectrometry. The objective of this work was to contribute to the improvement of background values of Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V and Zn in tropical soils, using topsoil samples (0-20 cm) of 30 representative soils of State of São Paulo, Brazil, collected in areas without human disturbance. The soil samples were submitted to the USEPA SW 846 3051, 3051 A and 3052 protocols, with microwave-assisted acid digestion. Natural contents of PTEs were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Extraction protocols were evaluated using the certified soil sample NIST SRM 2709 San Joaquin. Arithmetic means were adopted to describe the central tendency and the variation of results from the different acid digestions and to set the background values into 75 and 90 percentiles. Regardless the extraction method, the average contents of EPT were in the following range of variation (mg kg^{-1}): Al - 27118-42865; Ba - 78-101; Fe - 6318-35888; Cd - ND - 2.2; Co - 18 to 37; Cr - 39-59; Cu - 43-61; Mn - 176-623; Ni - ND - 61; V - 111-193 and Zn - 63 to 68. The contents of Al, Co, Cu, Fe, Mn, V and Zn correlated with clay, amorphous (Fe_{ox}) and crystalline (Fe_{DCB}) iron oxides contents. The method 3052 resulted in PTEs recovery levels within the limits considered acceptable for certified sample. Within recommended methods by CONAMA Resolution n.420 / 2009, the 3051 A was the best correlated with the method 3052 and was considered the protocol with high potential to improve soil background values. The new soil background values were (mg kg^{-1}): a) percentile 75: Al - 66,700; BA - 68; CD - 1.53; Co - 16; Cr - 47; Cu - 20; Fe - 24,830; Mn - 333; Ni - 57; V - 66; Zn - 61; percentile 90: Al - 99 820; Ba - 113; CD - 1.78; Co - 30; Cr - 62; Cu - 32; Fe - 39 280; Mn - 480; Ni - 113; V - 119; Zn - 65. Since new background values differed from those currently practiced by CETESB, the use of ICP OES to determine natural PTE levels extracted by USEPA 3051 A, from a larger and more representative set of soils, supported the improvement of background values and may contribute to the improvement of the environmental risk assessment estimates for edaphoclimatical conditions of the State of São Paulo.

Keywords: soil pollution, regulatory guidance values, potentially toxic elements, microwave-assisted acid digestion, ICP OES, environmental quality.

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos elementos ou compostos químicos inorgânicos, atualmente considerados potenciais contaminantes do solo, foram biogeoquimicamente ciclados desde a formação do planeta e estão naturalmente presentes no ambiente em proporções muito reduzidas. Processos adicionais decorrentes de atividades antropogênicas, podem culminar na redistribuição e no aumento da concentração de contaminantes no solo e acarretar danos ao ambiente e à saúde pública. O uso inadequado de insumos agrícolas, tais como os fertilizantes (orgânicos e inorgânicos) e os defensivos agrícolas, e práticas inapropriadas de descarte de resíduos no solo, tais como lodos de tratamento de esgoto industrial e urbano, compostos de lixo urbanos e diferentes tipos de resíduos industriais, tem resultado em sérios distúrbios da qualidade do solo (OLIVEIRA et al.,1999; SOARES, 2004; SILVA, NASCIMENTO,BIONDI, 2013., 2013; MARTIN et al., 2013).

O solo tem sido considerado a base dos ecossistemas e um recurso natural limitado e não renovável. Para garantir a sua multifuncionalidade no ambiente, o solo precisa ser protegido dos vários eventos de degradação, incluindo a contaminação por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (REDON et al., 2013). Altos níveis de EPTs em sedimentos e solos podem ser transferidos para as águas superficiais, aquíferos subterrâneos ou plantas, ingressando facilmente na cadeia alimentar (GÜVEN e AKINCI, 2010).

Algumas nações, como a Holanda e os Estados Unidos, foram pioneiras no desenvolvimento de sólidas diretrizes ambientais, incluindo políticas públicas para avaliação de contaminação de solos e de águas subterrâneas. A medida resultou em parâmetros numéricos genéricos, que podem opcionalmente ser aplicados em ocasiões em que informações específicas da área contaminada são muito restritas (VROM, 1994; USEPA, 1996).

Apesar de o uso de valores pré-estabelecidos muitas vezes dificultar o entendimento de condições específicas de cada local, a função primordial destes parâmetros numéricos é oferecer uma alternativa às avaliações mais detalhadas, substituindo a necessidade de aplicação de modelos de avaliação de risco caso a caso, que envolvem altos custos e mão de obra especializada.

Na ausência de valores orientadores estabelecidos para as condições brasileiras, em 2001 a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) adotou os critérios holandeses para identificar áreas contaminadas e para estabelecer padrões orientadores, incluindo os valores de referência de qualidade (VRQ) (CETESB, 2001). Apesar de ainda existirem dúvidas sobre os indicadores capazes de retratar a qualidade do solo e as alterações que podem resultar em sérios distúrbios por contaminação, é consensual que os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) devem refletir a concentração natural de determinada substância no solo e, desse modo, fornecer o referencial para a avaliação do nível de contaminação.

Em 2009, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução 420/2009, estabeleceu que todos os Estados deveriam ter seus próprios VRQs, em virtude das diferenças regionais atribuídas ao clima e às várias formações geológicas sobre as quais os solos brasileiros se desenvolveram. Além disso, a resolução estabeleceu que os métodos EPA-3050 ou 3051 da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), da ISO (*International Standardization Organization*) e da DIN (*Deutsches Institut für Normung*), devem ser utilizados de modo a possibilitar a comparação interlaboratorial e a padronização dos resultados de VRQs.

É evidente que o uso de padrões internacionais pode conduzir a avaliações inadequadas sobre riscos ambientais, justificando a busca de listas orientadoras próprias, compatíveis com as condições climáticas, tecnológicas e pedológicas de cada país.

O aprimoramento dos VRQs tem sido encorajado pelos órgãos ambientais reguladores, sobretudo quanto à representatividade das condições edafoclimáticas dos limites estaduais, aos métodos de extração e aos avanços tecnológicos das técnicas instrumentais de análise dos EPTs.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Origem dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs)

Recentemente, a expressão “elemento potencialmente tóxico” (EPT) tem sido usada para substituir os termos “metais pesados” e “elementos traços”, com o objetivo de descrever elementos químicos inorgânicos presentes no solo e que podem resultar em riscos ao ambiente e à saúde pública em razão de suas concentrações e de 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; MILEUSNICÉ et al., 2014). A CETESB (2001) usa o termo “contaminante prioritário” ao invés de “metal pesado” ou “elemento traço”.

Os EPTs têm sido bem documentados entre os muitos materiais perigosos ao ambiente. Espécies químicas de Pb e Cd foram classificadas pelo *European Parliament and Council Regulation* (2006) como substâncias de alto risco, devido ao potencial carcinogênico (POPESCU et al., 2013).

De acordo com o “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo” (CETESB, 2001), 20 são os EPTs considerados 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 (NO_3^-), prata (Ag), selênio (Se), vanádio (V) e zinco (Zn). Apesar de associados à

toxidez, nem todos os EPTs podem ser considerados xenobióticos, uma vez que B, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, N-nitrato e Zn são nutrientes para o pleno desenvolvimento vegetal, além de o Co ter influência comprovadamente benéfica para plantas, sobretudo para as leguminosas (BIONDI et al., 2011). Elementos metálicos como Fe, Zn, Cu, Ni e Mn ainda atuam como cofatores enzimáticos não somente em plantas, mas também em micro-organismos e mamíferos. O Cr (III) é essencial, em pequenos teores, aos mamíferos, participando do metabolismo da glicose. O Pb e o Cd não possuem função biológica conhecida e, portanto, podem ser tóxicos mesmo em baixas concentrações. Dependendo da concentração, os elementos biologicamente essenciais também podem causar toxicidade, possuindo ação carcinogênica e efeito deletério a diversos organismos vivos, incluindo a espécie humana (ALLOWAY, 1990).

Neste contexto, o conhecimento dos teores naturais de EPTs torna-se duplamente relevante, uma vez que possibilita, por um lado, definir valores orientadores de qualidade do solo, pela geração de VRQs, e, por outro, avaliar o potencial do solo em suprir elementos importantes ao metabolismo vegetal, a médio e longo prazo.

Os EPTs são elementos químicos, normalmente inorgânicos, que podem estar naturalmente presentes nos solos, em baixas concentrações. Ocorrem de forma aleatória, mas generalizada, em toda a natureza (PAYE et al., 2010). A baixa concentração de alguns EPTs no solo assegura o equilíbrio ecológico (MARTÍN et al., 2013), mas distúrbios provocados pela ação antrópica podem ampliar suas concentrações, principalmente as biodisponíveis, facilitando sua entrada na cadeia alimentar.

A ocorrência natural dos EPTs no solo (geogênica ou litogênica), que remonta à origem do planeta, é atribuída à sua presença na litosfera e à ação natural das intempéries. Com a revolução industrial e o aumento da população urbana, houve o incremento da concentração de EPTs nos solos por origem antropogênica, associada à necessidade de descarte de resíduos (tais como lodos de tratamento de esgoto

industrial e urbano, compostos de lixo e diferentes tipos de resíduos industriais) e ao uso de insumos e defensivos agrícolas para aumentar a produção de alimentos (MARTÍN et al., 2013). Com isso, a possibilidade de os EPTs serem transferidos da pedosfera para a hidrosfera e para a biosfera, representando um risco para o ambiente e para a saúde pública (CAPRA et al., 2014), foi ampliada. A distinção entre os níveis de ocorrência natural e os acréscimos na concentração de EPTs no solo causados por atividades antropogênicas é fundamental para o estabelecimento dos VRQs e para determinar o quão distante um solo contaminado está da sua condição de solo original, sem ação antrópica (DESAULES, 2012; ROCA; PAZOS; BECH, 2012).

Nos processos naturais, os elementos são liberados das rochas por processos biogeoquímicos e, em seu curso natural, têm o oceano ou os sedimentos como destinação final (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984). Mesmo que a influência do material parental gradualmente diminua com o desenvolvimento do solo (ZHANG et al., 1997), a concentração natural (*background levels*) dos EPTs no solo mantém estreita relação com a rocha de origem (TABELA 1).

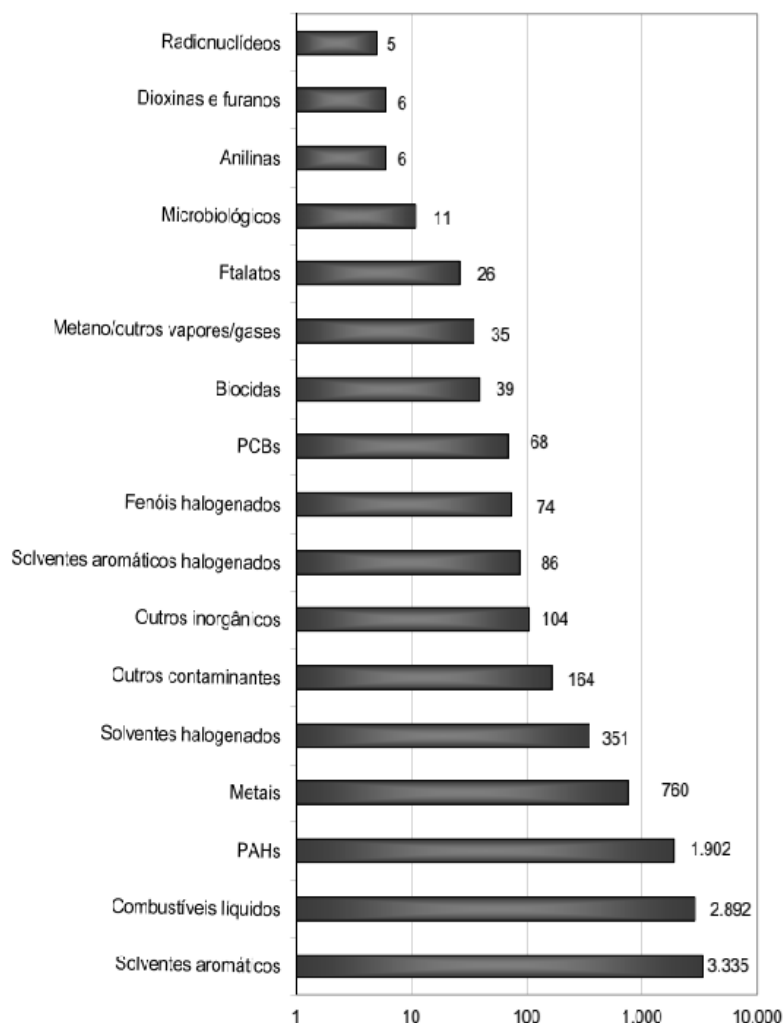
TABELA 1. Conteúdo médio natural de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos principais tipos de rochas.

Elemento	Crosta Terrestre	Rochas Ígneas			Rochas sedimentares		
		ultramáficas	máficas	graníticas	carbonatos	arenitos	folhelhos
----- mg kg ⁻¹ -----							
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	100	2980	200	4	11	35	90
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5
Zn	75	58	100	52	20	30	120

Fonte: Adaptado de Alloway (1990).

O último levantamento de áreas contaminadas realizado pela CETESB (2013) revelou cerca de 760 áreas comprometidas pela contaminação direta por EPTs. Considerando o potencial de contaminação indireta por EPTs nas áreas afetadas por combustíveis líquidos, o total de áreas contaminadas por estes contaminantes pode superar 3500 casos (FIGURA 1).

FIGURA 1. Áreas contaminadas no Estado de São Paulo conforme o grupo de contaminantes.



Fonte: CETESB (2013).

2.2. Órgãos ambientais reguladores e valores orientadores para solos

A contaminação dos recursos naturais e os riscos ao ambiente e à saúde humana são registrados quando as concentrações de elementos de interesse ambiental atingem um nível acima de limites estabelecidos, denominados valores orientadores (STRUIJS et al., 1997). Internacionalmente, apesar de não existir

uniformidade quanto à nomenclatura utilizada (*trigger, threshold, guiding values, intervention, precaution, reference values, background, baseline, etc.*), os valores orientadores representam a base da política de proteção de solos e de água subterrâneas.

Como resultado do desenvolvimento de diretrizes ambientais consistentes, a Holanda, por meio do seu Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente (VROM - *Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordering em Milieubeheer*), e os Estados Unidos, por meio de sua Agência de Proteção Ambiental (USEPA – *United States Environmental Protection Agency*), formalizaram programas nacionais para avaliação de contaminação de solos e de aquíferos e tornaram de domínio público alguns parâmetros numéricos genéricos para uso opcional em situações em que não se dispõe de informações específicas da área contaminada (VROM, 1994; USEPA, 1996) (TABELA 2).

TABELA 2. Valores orientadores para contaminantes inorgânicos prioritários em solos, utilizados pelas principais agências de proteção ambiental.

Elemento	CETESB					VROM	USEPA		Alemanha		
	Referência	Alerta	Intervenção			STI	SSL		Trigger		
			Agríc.	Resid.	Ind.	Mult.	Resid.	Indus.	Resid.	Parque	Ind.
----- mg kg ⁻¹ -----											
<i>Metais</i>											
Alumínio (Al)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bário (Ba)	75	120	500	1300	7300	625	5500	140000	-	-	-
Cádmio (Cd)	<0,5	1,3	3,6	14	160	12	78	2000	20	50	60
Chumbo (Pb)	17	72	150	240	4400	530	400	-	400	1000	2000
Cobalto (Co)	13	25	35	65	90	240	-	-	-	-	-
Cobre (Cu)	35	60	760	2100	10000	190	-	-	-	-	-
Cromo (Cr)	40	75	150	300	400	380	390	-	400	1000	1000
Ferro (Fe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Manganês (Mn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Merúrio (Hg)	0,05	0,5	1,2	0,9	7	10	-	-	20	50	80
Molibdênio (Mo)	<4	5	11	29	180	200	-	-	-	-	-
Níquel (Ni)	13	30	190	480	3800	210	1600	41000	140	350	900
Prata (Ag)	0,25	2	25	50	100	-	390	10000	-	-	-
Vanádio (V)	275	-	-	-	-	-	550	14000	-	-	-
Zinco (Zn)	60	86	1900	7000	10000	720	23000	610000	-	-	-
<i>Semi-metais ou metalóides</i>											
Antimônio (Sb)	<0,5	2	5	10	25	-	31	820	-	-	-
Arsênio (As)	3,5	15	35	55	150	55	0,4	3,8	50	125	140
Boro (B)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Não-metais</i>											
Selênio (Se)	0,25	1,2	24	81	640	-	390	10000	-	-	-

Lista de contaminantes considerados prioritários pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014); cenários: agric = agrícola; resid = residencial; indus = industrial; mult = multifuncionalidade do solo; VROM = Ministério da Habitação e do Meio Ambiente da Holanda; STI = valores orientadores holandeses (“Streefwaarde” – referência, “Toetsingswaarde” – alerta e “Interventiewaarde” – intervenção); SSL = valores orientadores americanos (Soil Screening Levels); Trigger = valores gatilho orientadores alemães.

Na ausência de valores orientadores estabelecidos para as condições brasileiras, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) propôs, em 2001, o uso de valores genéricos internacionais para a definição de padrões de qualidade para solos e águas subterrâneas (TABELA 2). Os critérios holandeses foram escolhidos como base para o estabelecimento dos seguintes níveis de valores orientadores (CETESB, 2001): valor de referência de qualidade (VQR), que indica o nível de qualidade para um solo limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas; valor de prevenção (VP), que indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas, com caráter preventivo; valor de intervenção (VI), que indica o limite de contaminação acima do qual existe risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área.

A primeira etapa de um programa de monitoramento de poluição é o estabelecimento das concentrações naturais dos elementos de interesse em solos não contaminados, para a definição de padrões de qualidade (valores de referência), a partir dos quais uma avaliação sobre a intensidade de poluição por ser iniciada (STRUIJS et al., 1997; CROMMENTUIJN et al., 2000). Para tanto, VRQs devem ter origem na análise de amostras de solos coletadas sob condições naturais, sem nenhuma interferência antrópica (TENG et al., 2009; FADIGAS et al., 2010; BIONDI et al., 2011).

A CETESB (2001) obteve valores de referência para contaminantes inorgânicos prioritários (TABELA 2) em amostras de 13 solos, coletadas em áreas isentas de perturbação antrópica, após a aplicação do procedimento analítico EPA 3050 (USEPA, 1996). A agência buscou estabelecer correlações estatísticas entre alguns parâmetros físicos e químicos dos solos e as concentrações naturais dos EPTs, mas os resultados demonstraram que para o estabelecimento de equações de regressão seriam necessários outros experimentos, utilizando maior número de amostras (CETESB, 2001). Para alguns dos contaminantes prioritários, o valor de

referência de qualidade adotado foi aquele referente ao limite de detecção da instrumentação analítica empregada (espectrometria de absorção atômica) e, de acordo com CETESB (2001, p.84), “os valores de referência de qualidade devem ser alterados à medida que técnicas instrumentais e métodos analíticos com menor limite de detecção sejam disponibilizados”.

Com o aprimoramento das avaliações de risco ambiental a partir dos valores orientadores propostos pela CETESB (2001), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, para dispor sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas. Também designou as diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias tóxicas em decorrência de atividades antrópicas e determinou que cada Estado da Federação estabeleça seus próprios VRQs, em virtude das suas peculiaridades edafoclimáticas regionais. Alguns estudos já foram conduzidos para determinar valores de referência de EPTs em áreas específicas ou em solos representativos dos limites estaduais, tais como São Paulo, Espírito Santo, Pernambuco, Bahia e Rio Grande do Norte (CETESB, 2001; FADIGAS et al., 2002; PAYE et al., 2010; BIONDI et al. 2011; CARVALHO; VILAS BÔAS; FADIGAS, 2013; PRESTON et al., 2014).

2.3. Protocolos experimentais para digestão ácida e extração de EPTs

Valores médios da concentração total de EPTs no âmbito mundial são muito heterogêneos. Essas variações decorrem da diversidade dos solos e, principalmente, dos diferentes métodos de extração e de determinação analítica utilizada. Em muitas nações europeias, os padrões de qualidade do solo são baseados nos teores “pseudo totais”, extraídos com ácido nítrico ou com aqua regia (GUPTA; VOLLMER; KREBS, 1996).

A literatura científica aponta que uma série de protocolos analíticos com soluções ácidas, entre elas HNO_3 , aqua regia $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3), aqua regia invertida $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (3:1), HClO_4 e $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}$, tem sido empregadas como extratoras buscando a recuperação de quantidades representativas de EPTs presentes nos solos (CHEN e MA, 1998, 2001; MARIN et al., 2008; GÜVEN e AKINCI, 2010; ROJE, 2011).

A utilização da aqua regia é um procedimento muito comum para a determinação de elementos presentes em solos e em outras matrizes ambientais, utilizado na maioria dos estudos feitos por vários pesquisadores (BORUVKA, L., VACEK, O., JEHLICKA, J., 2005; RODRIGUES et al., 2010; BIONDI et al., 2011; ROCA; PAZOS; BECH, 2011; CARVALHO; VILAS BÔAS; FADIGAS, 2013; MARTÍN et al., 2013; POPESCU et al., 2013; ŠAJN et al., 2013; HAMAD et al., 2014; MILEUSNIC et al., 2014; PRESTON et al., 2014). Alguns pesquisadores optaram pela metodologia de extração de EPTs por ácido nítrico (OLIVEIRA et al., 1999; KIERCZACK et al., 2008; CAPRA et al., 2014) e por adição de HF (REDON et al., 2013; MARIN et al., 2008; BINI et al., 2011; ROJE, 2011; GÜVEN e AKINCI, 2010; PAYE et al., 2010). A adição do HF pode ser a única forma de determinar alguns elementos em matrizes ambientais, principalmente em amostras de solos. Isso indica que o uso de métodos como o aqua regia, principalmente em estudos ambientais de múltiplos elementos, parece ser inadequado (MARIN et al., 2008). Além disso, atualmente as concentrações totais são requeridas, particularmente para posterior comparação com resultados de extrações sequenciais que determinam a partição e mobilidade do elemento a ser analisado (MARIN et al., 2008).

Chen e Ma (2001) compararam os métodos de aqua regia em vaso aberto e fechado e de aqua regia + HF, os dois últimos em digestão assistida por forno micro-ondas, na extração de Al, Ca, Fe, K, Mg, P, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn em solos da Flórida. O HF foi mantido em contato com solo por uma noite, à temperatura ambiente, com posterior adição de aqua regia. Esse método apresentou maior precisão de recuperação de elementos, quando comparado aos outros métodos

por aqua regia. Entretanto, Paudyn e Smith (1992) advertiram que a adição de H_3BO_3 após a digestão, para neutralizar os efeitos do excesso de HF antes das análises em ICP OES, pode interferir na sensibilidade da determinação de alguns elementos em até 20%.

Güven e Akinci (2011) utilizaram quatro métodos para digestão de amostra de solo certificada SRM San Joaquin 2709, do NIST, para determinação de Cr, Cu, Pb e Zn em diferentes combinações de ácidos e variação do programa de digestão assistida. O EPA 3050B consistiu em reagir o HNO_3 e H_2O_2 quente, em vaso aberto. Em seguida da redução do volume, foi adicionado HCl para completar a reação. Nos outros três métodos, os autores promoveram modificações nos volumes dos ácidos ou no tempo das digestões, sendo P1: HCl + HF (3 mL + 1 mL), P2: HCl + HF + HNO_3 (3 mL + 1 mL + 0,8 mL) e P3: HCl + HF + HNO_3 (3 mL + 1 mL + 0,8 mL). Para comparar os procedimentos de digestão assistida por forno micro-ondas, em P3 variou-se o tempo de contato da amostra nas potências utilizadas. Os resultados indicaram que as combinações ácidas influenciaram diretamente na recuperação de diferentes teores de EPTs. Os EPTs da amostra certificada de solo foram adequadamente extraídas e determinadas com P2, que envolveu o uso de HNO_3 , HCl e HF por 26 min, enquanto amostras de sedimento apresentaram melhores resultados em P3. Logo, a natureza da amostra pode requerer a seleção do método de extração mais apropriado.

Em outro estudo, Roje (2011) utilizou HNO_3 e as misturas de HNO_3 :HCl (9:1 v:v e 1:3 v:v) e de HNO_3 :HCl:HF (8:1:1 v:v:v) para determinar 25 elementos químicos presentes em amostras de sedimentos certificadas pelo Centro Nacional de Análise para Ferro e Aço, China (NCS CD 73309). Todos os experimentos empregaram digestão ácida em vaso fechado, com utilização de 10 mL do reagente ácido. Embora a determinação com HNO_3 e aqua regia tenham sido satisfatórias, a recuperação dos elementos foi melhor quando foi adicionado o HF na reação.

Marin et al. (2008) estudaram amostras de solos calcários franceses, provenientes de vinícolas em Mailly-Champagne. Foi utilizado 0,3 g de amostras para

10 mL de ácido, em digestão assistida por forno micro-ondas. Mantendo a relação entre amostra e reagente, foram realizados quatro diferentes procedimentos de digestão com várias combinações de HNO_3 , HCl , HF e H_2O_2 . A digestão não foi significativamente influenciada pela adição de H_2O_2 . Os procedimentos com aqua regia apresentaram melhores resultados e foram selecionados para análise ambiental multielementar em solos calcários, mesmo que a ausência de HF pudesse comprometer a digestão de minerais silicatados.

No Brasil, Saldanha et al. (1997) determinaram teores de Fe, Mn e Zn em 18 amostras de solo, escolhidas da soloteca da Embrapa - Centro Nacional de Pesquisa de Solos, utilizando cinco extrações com ácidos. Os ácidos HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 e H_2SO_4 foram utilizados nos experimentos, a maioria em vaso aberto com refluxo, e comparados com o método em digestão assistida por forno micro-ondas. Foram escolhidos os métodos por digestão com os ácidos mais utilizados para as análises de solos no Brasil, que são a aqua regia, combinação de HNO_3 : HCl : HF em vaso aberto e digestão assistida por forno micro-ondas, digestão sulfúrica e HNO_3 : HClO_4 . Nos métodos em vaso aberto foram realizadas digestões com H_2SO_4 (12,0 mL de ácido 9 mol L^{-1}), com aqua regia (3:1 HCl e HNO_3), nitroperclórica (2:1 HNO_3 e HClO_4 , adicionado após queima da matéria orgânica do solo) e ataque triácido. A amostra sob digestão assistida por forno micro-ondas foi submetida à mistura de HNO_3 , HCl e HF , na proporção de 3:3:5. Todas as massas das amostras foram de 1,0000 g e completaram-se os volumes a 25 mL. Para os elementos Fe, Mn e Zn, o melhor extrator foi o H_2SO_4 . A digestão por micro-ondas em sistema fechado apresentou vantagens quanto ao tempo de análise, segurança e consumo de reagentes. Os métodos de digestão por aqua régia e nitroperclórica apresentaram menor eficiência de extração, principalmente no que diz respeito à extração de Mn e Zn.

Outros estudos no Brasil demonstraram que as extrações feitas por meio do método USEPA 3051 A (aqua regia invertida) apresentaram bons resultados para alguns elementos do solo (FADIGAS et al., 2002; BIONDI et al., 2011; CARVALHO;

VILAS BÔAS; FADIGAS, 2013; HUGEN et al., 2013; PRESTON et al., 2014). Entretanto, Paye et al. (2010) e Mineropar (2005) utilizaram o método de extração total (USEPA 3052).

Vários autores apontaram que a adição de HF permite uma maior extração dos EPTs presentes nos solos que outros métodos utilizados no Brasil (CHEN e MA, 2001; MARIN et al., 2008; GÜVEN e AKINCI, 2011; ROJE, 2011). Procedimentos que empregam HF não são recomendados em rotinas de laboratório, devido ao manuseio difícil e de alto risco do ácido, e o uso de outros reagentes tem sido muito comum (ANJOS E MATTIAZZO, 2001). A aqua régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) é o extrator recomendado para a determinação de metais pesados em solos contaminados da Europa (URE, 1990), enquanto os métodos USEPA 3050 e 3051 são amplamente usados nos EUA (CHEN e MA, 1998).

Os valores de referência de qualidade (VRQs) preconizados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) foram obtidos a partir de um conjunto restrito de 13 solos do Estado de São Paulo, cujas amostras foram submetidas ao método USEPA 3050 (aqua regia) para extração de EPTs, com posterior determinação dos teores por espectrometria de absorção atômica (AAS).

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi contribuir para a atualização dos VRQs de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn para as condições edáficas tropicais do Estado de São Paulo.

Os objetivos específicos foram:

(a) quantificar, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), os teores naturais (*background*) de EPTs em amostras superficiais de 30 solos representativos do Estado de São Paulo;

(b) correlacionar os teores de EPTs com os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos;

(c) avaliar o melhor método de digestão ácida assistida de amostras de solo por forno micro-ondas, dentre os protocolos SW-846-série 3000 da USEPA, para a determinação de teores dos EPTs;

(d) propor novos VRQs de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn para solos do Estado de São Paulo.

4. HIPÓTESE

Admitiu-se a hipótese de que possíveis aprimoramentos dos VRQs podem ser alcançados pelo uso de um conjunto de solos mais amplo e representativo das condições edafoclimáticas paulistas, pelo emprego de digestão ácida assistida em forno micro-ondas e pela determinação dos analitos em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Solos

Foram utilizadas amostras da camada 0-20 cm de 30 solos sob mata nativa ou reflorestamento antigo de áreas com pouca ou nenhuma ação antrópica. As amostras foram coletadas de acordo com procedimentos padronizados estabelecidos pela CETESB (2001) e caracterizadas, quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos (TABELA 3), por Soares (2004). As áreas de coleta de amostras de solo foram selecionadas pela representatividade e distribuição no Estado de São Paulo e pela localização em relação aos maiores centros urbanos (FIGURA 2), considerando a grande probabilidade de estes solos estarem sujeitos à contaminação por EPTs,

principalmente em virtude do estabelecimento de aterros sanitários, disposição de resíduos sólidos e águas residuárias urbanas e/ou industriais e deposição atmosférica.

Após a secagem ao ar, as amostras foram passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm, feita de aço inoxidável, e acondicionadas em embalagens devidamente identificadas, finalizando a etapa de preparo de amostras para entrada no laboratório (EMBRAPA, 1997).

A variação dos VRQs para EPTs frequentemente está associada não somente às características geológicas do material parental, mas também a alguns atributos do solo. Para este estudo, foram considerados o pH em água, os teores de matéria orgânica (MO), de argila, de óxidos de ferro cristalinos (Fe_{DCB}) e amorfos (Fe_{OX}), a capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e) e a mineralogia da fração argila desferrificada (TABELA 4), determinados conforme métodos descritos por Camargo et al. (2009).

5.1.1. Moagem das amostras de solo

Para a determinação dos elementos de interesse, uma subamostra de cada solo foi separada e moída em almofariz de ágata e passada em peneira de aço inox com abertura de malha de 0,25 mm (60 *mesh*). O procedimento foi usado para melhorar a superfície de contato das amostras de solo, pelo menor diâmetro das partículas, com os extratores utilizados nas digestões assistida por forno micro-ondas (CHEN; MA; HARRIS, 1999; PAYE et al., 2010; BIONDI et al. 2011; PRESTON et al. 2014; MOTUZOVA et al., 2014).

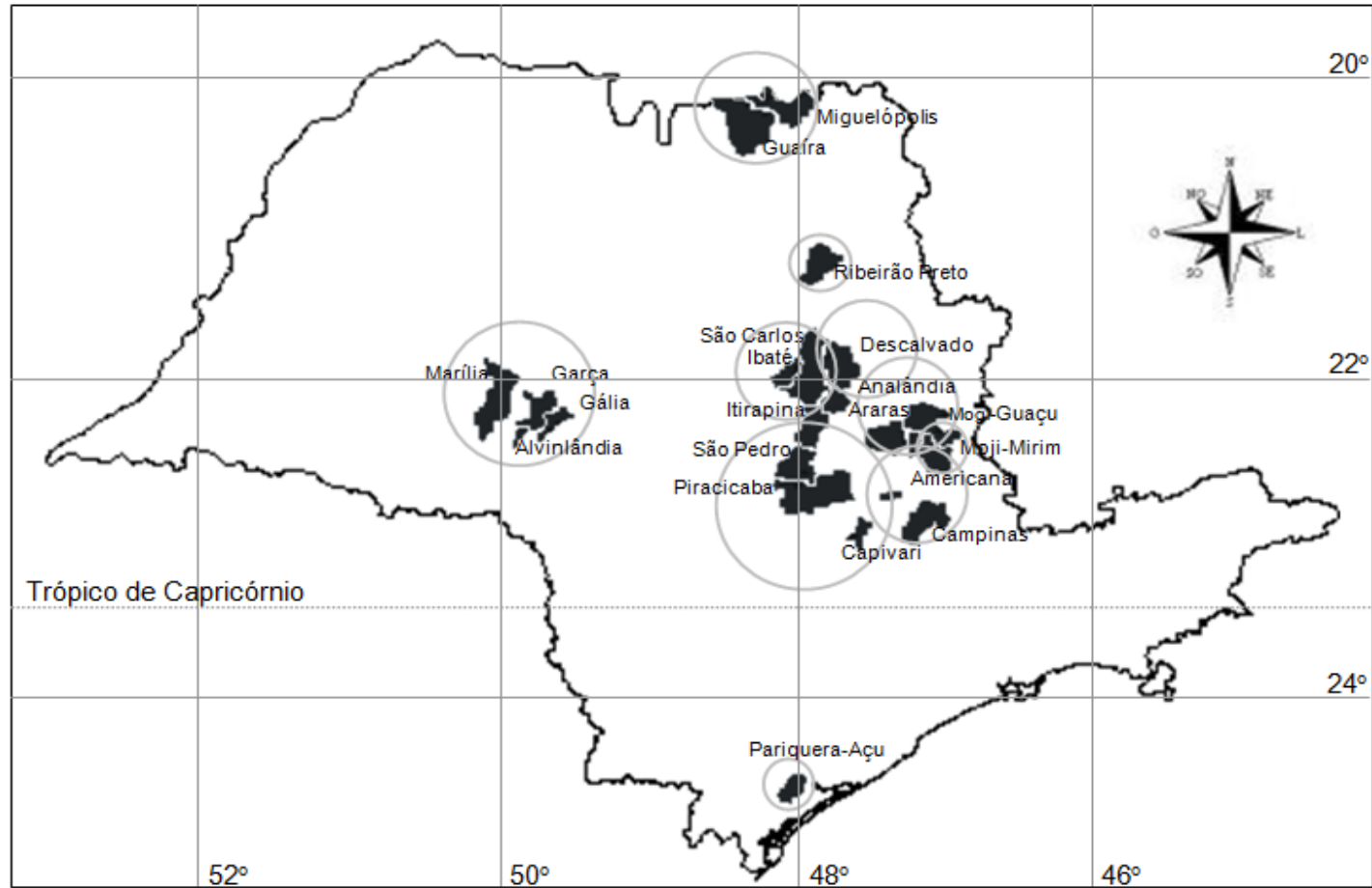
TABELA 3. Solos selecionados no Estado de São Paulo para o estudo de valores de referência de qualidade (VRQs) de elementos potencialmente tóxicos (EPTs).

¹ Solos	Quadrícula/Folha	² Antiga Unidade/Observações
Latosolos		
1- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-1)	Araras/Conchal	Unidade Coqueiro/Horto Florestal Fazenda Campinha
2- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-2)	São Carlos/Itirapina	Unidade Três Barras/Serra de Itaqueri
3- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-3)	Araras/Conchal	Unidade Laranja Azeda
4- Latossolo Vermelho (LV-1)	São Carlos/São Carlos	Unidade Hortolândia
5- Latossolo Vermelho (LV-2)	Piracicaba/Piracicaba	Unidade Santo Antônio/Fazenda Capuava
6- Latossolo Vermelho Eutroférrico (LVef)	Ribeirão Preto/Bonfim Paulista	Unidade Ribeirão Preto/Fazenda São Thomáz
7- Latossolo Vermelho Acriférrico (LVwf)	Ribeirão Preto/Ribeirão Preto	Unidade Capão da Cruz/Fazenda Capin
8- Latossolo Amarelo (LA-1)	São Carlos/Itirapina	Unidade Itororó/Serra de Itaqueri
9- Latossolo Amarelo (LA-2)	São Carlos/Ibaté	Unidade Canchim/Distrito de Água Vermelha
10- Latossolo Amarelo Acriférrico (LAwf)	Guaira/Miguelópolis	Unidade Ipuã
Argissolos		
11- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-1)	Piracicaba/São Pedro	Unidade Serrinha/Distrito de Artemis
12- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-2)	Marília/Marília	-
13- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-3)	Americana/Cosmópolis	-
14- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-4)	Piracicaba/Capivari	Unidade Santa Cruz
15- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-5)	Piracicaba/Capivari	-
16- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-6)	Piracicaba/Piracicaba	APTA Pólo Regional Centro-Sul de Piracicaba
17- Argissolo Vermelho (PV-1)	Marília/Gália	-
18- Argissolo Vermelho (PV-2)	Piracicaba/Ibitiruna	Unidade Campestre
Neossolos		
19- Neossolo Quartzarênico (RQ)	Piracicaba/São Pedro	-
20- Neossolo Litólico (RL)	Marília/Garça	-
21- Neossolo Regolítico (RR)	Marília/Alvinlândia	-
Nitossolos		
22- Nitossolo Háptico (NX)	Mogi Mirim/Espírito Santo do	-
23- Nitossolo Vermelho Eutroférrico (NVef)	Ribeirão Preto/ Ribeirão Preto	APTA Pólo Regional Centro Leste de Ribeirão Preto
Gleissolos		
24- Gleissolo Háptico (GX)	Pariquera Açu/Pariquera Açu	Unidade Mosqueada/APTA Pólo Regional Vale do Ribeira
25- Gleissolo Melânico (GM)	Piracicaba/Piracicaba	Distrito de Tanquinho
Organossolos		
26- Organossolo Háptico (OX)	Pariquera Açu/Pariquera Açu	Unidade Taruru-I/APTA Pólo Regional Vale do Ribeira
Cambissolos		
27- Cambissolo Háptico (CX)	Araras/Mogi-Guaçu	Unidade Sete Lagoas/Fazenda Sete Lagoas
Planossolos		
28- Planossolo Háptico (SX)	Piracicaba/Piracicaba	Distrito de Tupi
Luvissolos		
29- Luvissolo Crômico (TC)	Marília/Garça	-
Chernossolos		
30- Chernossolo Argilúvico (MT)	Descalvado/Analândia	Sopé do Morro do Camelo

¹ Nomenclatura de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013); ² Informações de levantamentos que auxiliaram na identificação e na localização dos solos.

Fonte: Soares (2004).

FIGURA 2. Núcleos de amostragem de solos selecionados para o estudo de valores de referência de qualidade (VRQs) de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) para condições edafoclimáticas do Estado de São Paulo.



Fonte: Soares (2004).

TABELA 4. Principais atributos químicos, físicos e mineralógicos de amostras de solos coletadas em áreas não impactadas do Estado de São Paulo.

Solo ¹	pH	MO	Argila	Fe _{dcb}	Fe _{ox}	CTC _e	Mineralogia
		g kg ⁻¹				mmol _c kg ⁻¹	
1- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-1)	4,5	12,3	181	19,3	1,7	12,3	Ct
2- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-2)	4,2	29,9	221	13,5	0,8	15,5	Ct
3- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-3)	4,3	16,4	202	21,3	1,5	11,3	Ct
4- Latossolo Vermelho (LV-1)	6,4	19,4	201	53,1	3,0	28,4	Ct, Gb
5- Latossolo Vermelho (LV-2)	4,6	38,0	530	86,5	6,3	30,6	Ct
6- Latossolo Vermelho Eutroférico (LVef)	7,3	95,6	684	185,1	14,8	60,4	Ct, Gb
7- Latossolo Vermelho Acriférico (LVwf)	4,7	67,4	716	208,1	19,2	23,7	Ct, Gb
8- Latossolo Amarelo (LA-1)	4,8	38,8	222	19,7	1,3	23,4	Ct
9- Latossolo Amarelo (LA-2)	4,4	20,1	342	42,1	3,4	10,5	Ct, Gb
10- Latossolo Amarelo Acriférico (LAwf)	4,7	39,9	470	113,3	7,6	16,9	Ct, Gb
11- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-1)	5,3	6,6	60	3,4	0,2	4,9	Ct
12- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-2)	5,4	7,5	100	5,3	0,4	8,8	Ct, II
13- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-3)	5,4	36,7	247	32,8	3,8	44,6	Ct
14- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-4)	5,1	17,9	202	8,7	0,5	21,6	Ct, II
15- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-5)	5,6	41,0	366	45,7	3,6	68,7	Ct, II, VHE
16- Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-6)	6,1	36,5	246	32,7	2,1	43,5	Ct
17- Argissolo Vermelho (PV-1)	5,3	6,8	100	8,4	0,8	9,4	Ct
18- Argissolo Vermelho (PV-2)	5,7	42,4	427	51,0	3,9	54,4	Ct, II
19- Neossolo Quartzarênico (RQ)	4,4	9,6	80	2,9	0,3	7,6	Ct
20- Neossolo Litólico (RL)	5,9	26,2	142	7,4	0,7	33,0	II, VHE
21- Neossolo Regolítico (RR)	6,2	15,5	101	11,0	0,9	19,2	Ct, II
22- Nitossolo Háplico (NX)	6,1	54,3	345	84,5	8,2	66,9	Ct, Gb
23- Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef)	5,5	65,6	658	192,1	15,3	61,1	Ct, Gb
24- Gleissolo Háplico (GX)	4,7	84,5	532	27,5	1,7	52,4	Ct
25- Gleissolo Melânico (GM)	4,9	213,4	476	4,9	0,3	50,4	Ct
26- Organossolo Háplico (OX)	4,0	197,6	275	9,2	0,7	57,0	Ct
27- Cambissolo Háplico (CX)	4,3	29,2	243	19,2	1,6	22,7	Ct
28- Planossolo Háplico (SX)	5,6	21,6	204	18,5	2,2	23,9	Ct, II
29- Luvissolo Crômico (TC)	5,8	9,8	40	8,2	0,6	7,3	Ct, II, VHE
30- Chernossolo Argilúvico (MT)	5,8	57,7	543	113,	7,1	105,5	Ct

¹Nomenclatura de acordo com o SiBCS - Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013); Métodos segundo Camargo et al. (2009): pH medido em água (relação solo:solução-1:2,5); MO=matéria orgânica pelo método titulométrico de *Walkley-Black*; argila pelo método do densímetro; Fe_{dcb}=teores de óxidos de Fe cristalinos extraídos por solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e Fe_{ox}=teores de óxidos de Fe mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio; CTC_e=capacidade de troca de cátions efetiva calculada pelo método da soma (SB+Al), após determinação da soma de bases (SB) pelo método da resina e do alumínio trocável em cloreto de potássio; mineralogia=análise qualitativa da fração argila deferrificada por difração de raios-X; Ct=caulinita; Gb=gibbsita; II=ilita; VHE=vermiculita com hidróxi entrecamadas.

Fonte: Adaptado de Soares (2004) e de Soares e Alleoni (2008).

5.2. Uso de amostra certificada

Uma amostra de solo certificada [Standard Reference Material (SRM) San Joaquin 2709 (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST, EUA)] foi analisada em triplicata, com a finalidade de verificar a exatidão dos métodos pela recuperação dos elementos certificados e de interesse deste trabalho. Os elementos da amostra de referência San Joaquin 2709 são certificados pelos seus teores totais, passíveis de comparação com resultados provenientes de métodos de extração por abertura total, como o USEPA 3052. Por isso, é também recomendado o uso das informações sobre os teores denominados “lixiviados” que acompanham a amostra certificada (BIONDI et al., 2011). Estes teores são utilizados como referência quando há interesse no estudo comparativo de teores pseudo totais, como os extraídos pelos métodos USEPA 3051 e o 3051 A. O procedimento de recuperação do lixiviado consiste na digestão da amostra pelo método 3050 B, realizada em vaso aberto em refluxo, com nova adição de ácido após secagem da amostra. Os teores lixiviados correspondem a uma porcentagem dos teores totais que foram determinados na certificação.

5.3. Reagentes e materiais

Para o preparo de todas as soluções e diluições, foi utilizada água ultrapura com as seguintes características: resistividade 18,2 M Ω .cm a 25°C ou condutividade 0,054 μ S/cm a 25 °C; pH 6,30. A purificação foi conduzida em purificador modelo Direct Milli-Q® (Millipore, São Paulo).

Foram usados os ácidos HNO₃ 65% m v⁻¹ (Synth, São Paulo), HCl 36,5% m v⁻¹ (Synth, São Paulo) subdestilados e HF >40% m v⁻¹ (Sigma-Aldrich, São Paulo) ultrapuro. Uma solução de H₃BO₃ ultrapuro (Sigma-Aldrich, São Paulo), a 5%, foi

preparada para neutralizar o excesso de HF após as digestões (CHEN e MA, 2001; PAYE et al., 2010, BINI et al., 2011).

Todo material utilizado foi lavado com sabão neutro Extran MA02 (Merck), enxaguado com água ultrapura e colocado em banho com solução de HNO₃ 2,5% por 24 h. Antes do uso, os materiais foram enxaguados com água ultrapura para eliminar quaisquer resíduos existentes (BIONDI et al., 2011).

As amostras digeridas foram diluídas com água ultrapura, em balões volumétricos de 50 mL, previamente descontaminados em uma solução de HNO₃ 2,5% v v⁻¹ por 24 horas e enxaguados com água ultrapura.

As curvas analíticas dos elementos químicos de interesse, determinados por ICP OES, foram construídas com os padrões 0,5 mg L⁻¹, 1,0 mg L⁻¹, 1,5 mg L⁻¹, 2,0 mg L⁻¹ e 2,5 mg L⁻¹ para os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn, e 50,0 mg L⁻¹, 100,0 mg L⁻¹, 200,0 mg L⁻¹, 300,0 mg L⁻¹ e 400,0 mg L⁻¹ para os elementos Al e Fe, a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ (Merck, São Paulo). Os brancos analíticos, em número de 15 replicatas para cada método, foram preparados sob as mesmas condições de digestão das amostras, para a determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de cada elemento, de acordo com procedimento utilizado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) 07/2011 conforme fórmulas abaixo:

$$LD = X + t_{(n-1,1)} \cdot S$$

$$LQ = X + 5s \text{ ou } LQ = X + 6s \text{ ou } LQ = X + 10s$$

em que: X é a média dos valores dos brancos da amostra; t é a distribuição de *Student*, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança e; s é o desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.

5.4. Instrumentação

5.4.1. Pesagem

Uma massa de 250,0 mg de cada amostra de solo foi pesada com precisão de 0,0001 g em balança analítica, modelo AUX 220 (Shimadzu, São Paulo) (FIGURA 3), e transferida para tubos de teflon apropriados para digestão ácida. As amostras foram pesadas em triplicatas (PAYE et al., 2010). A padronização da massa de amostra de solo em 250,0 mg, para todos os solos, foi definida pelos altos teores de matéria orgânica do Gleissolo Melânico ($213,4 \text{ g kg}^{-1}$) e do Organossolo Háplico ($197,6 \text{ g kg}^{-1}$) (TABELA 4). Os métodos USEPA 3051 e 3052 normalmente requerem massas menores de amostras com altos teores de MO, de modo a evitar altas pressões nos tubos fechados no interior do forno de micro-ondas (CHEN; MA; HARRIS, 1999).

FIGURA 3. Balança analítica de alta precisão, utilizada para pesagem de amostras de solos.

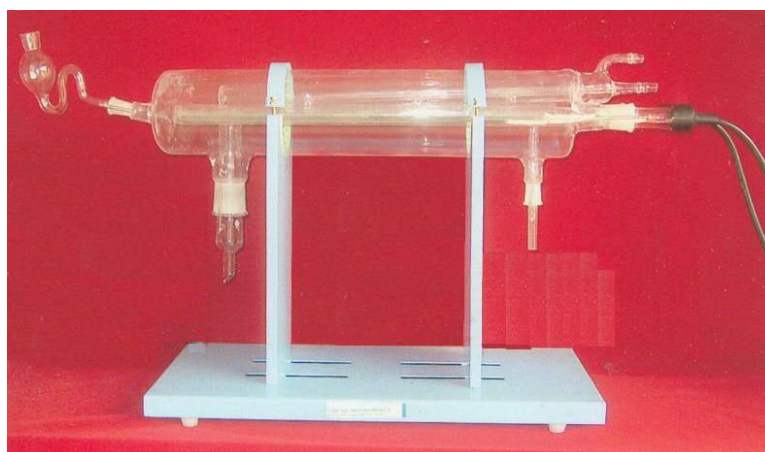


Fonte: arquivo do autor

5.4.2. Purificação dos ácidos

Para reduzir os possíveis contaminantes dos elementos de interesse, a purificação dos ácidos foi conduzida em destilador *sub-boiling* de quartzo, 2 x 800 W de potência, com controlador de potência, modelo MA075 (Marconi, São Paulo) (FIGURA 4).

FIGURA 4. Destilador sub-boiling usado na purificação dos ácidos empregados na digestão das amostras de solo.



Fonte: www.marconi.com.br

5.4.3. Digestão ácida em vaso fechado

A digestão assistida em vaso fechado foi realizada em forno de micro-ondas, modelo Multiwave 3000 (Anton Paar, Áustria), empregando tubos de teflon com disco de ruptura para alívio de pressão (pressão máxima 20 Bar). Os tubos foram posicionados em um rotor com capacidade de 16 lugares, podendo ser utilizados 4, 8 ou 16 tubos em cada operação. Um volume de 1000 mL de água, em um béquer, foi utilizado para aferir e ajustar a potência do forno. Após cada digestão das amostras, uma etapa de limpeza dos frascos foi processada, empregando HNO_3 1:1 v:v⁻¹. Para esse procedimento utilizou-se a programação fornecida no banco de dados do equipamento. O forno é equipado com sensor inserido em um dos tubos para controlar a pressão e a temperatura internas (20 bar e 180 °C) e de um sensor infravermelho

localizado abaixo do rotor para monitorar a temperatura externa dos tubos para que não exceda 160 °C. A FIGURA 5 ilustra o forno de micro-ondas e o rotor contendo os frascos de teflon.

FIGURA 5. Forno de micro-ondas modelo Multiwave 3000, da Anton Paar (a), rotor e tubos de teflon (b) usados na digestão das amostras de solo.



Fonte: (a) Autor; (b) www.anton-paar.com

Realizou-se a digestão por meio dos métodos USEPA SW 846 3051, 3051 A e 3052, para avaliação do desempenho de extração dos EPTs presentes nas amostras de solos. Os procedimentos foram reproduzidos na amostra de solo certificada do NIST SRM 2709 San Joaquin, para verificar a exatidão dos métodos. Para tanto, adotaram-se os seguintes procedimentos:

a) Método USEPA SW 846 3051: utilizou-se 10,0 mL de HNO₃ concentrado (65%) para a digestão de 250,0 mg de amostra de solo. A potência máxima utilizada foi de 1200 W, o nível 1 de ventilação foi utilizado para controlar a temperatura e o nível 2 de ventilação foi utilizado para resfriar as amostras no rotor. As condições de operação do método estão na TABELA 5.

TABELA 5. Programação de aquecimento do forno de micro-ondas Multiwave 3000, no processo de digestão nítrica (método USEPA SW 846 3051) de amostras de solo.

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Ventilação
1	175	5,5	0
2	180	4,5	1
3	-----	20,0	2

b) Método USEPA SW 846 3051 A (aqua regia invertida): utilizou-se a combinação de 9,0 mL de HNO₃ concentrado (65%) e de 3,0 mL de HCl concentrado (36,5 %) para a digestão de 250,0 mg de amostra de solo. A potência máxima empregada foi de 1200 W, o nível 1 de ventilação foi utilizado para controlar a temperatura e o nível 2 de ventilação foi utilizada para resfriar as amostras no rotor. As condições de operação do método estão na TABELA 6.

TABELA 6. Programação de aquecimento do forno de micro-ondas Multiwave 3000, no processo de digestão de amostras de solo por aqua regia invertida (método USEPA SW 846 3051 A).

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Ventilação
1	175	5,5	0
2	180	4,5	1
3	----	20,0	2

c) Método USEPA SW 846 3052: utilizou-se a combinação de 9,0 mL de HNO₃ concentrado (65 %), 2,0 mL de HCl concentrado (36,5 %) e 3,0 mL de HF concentrado (>40 %) para a digestão de 250,0 mg de amostra de solo. As amostras foram deixadas em repouso, imersas na solução ácida por uma noite para melhor contato entre o HF e o solo (CHEN e MA, 2001). O método permite a variação dos volumes de HF e HCl entre 1,0 mL e 5,0 mL e 2,0 mL + 2,0 mL, respectivamente. A potência máxima foi de 1200 W, o nível 1 de ventilação foi utilizado para controlar a temperatura e o nível 2 de ventilação foi utilizado para resfriar as amostras no rotor. As condições de operação do método estão na TABELA 7.

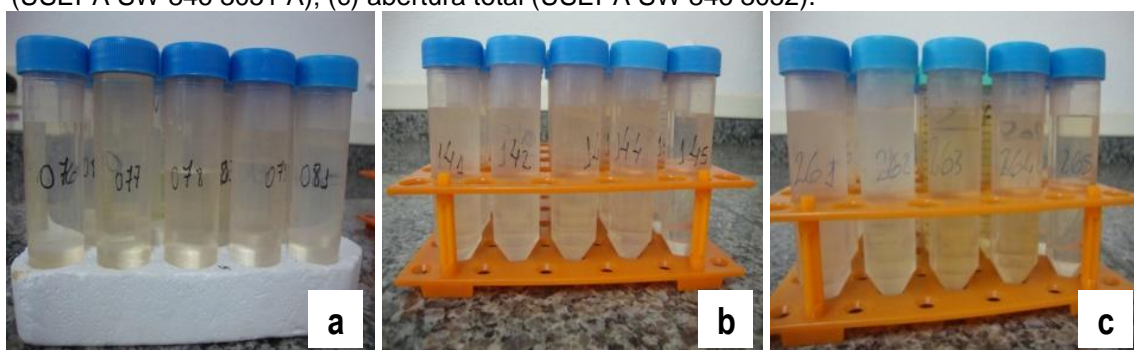
TABELA 7. Programação de aquecimento do forno de micro-ondas Multiwave 3000, no processo de digestão por abertura total de amostras de solo (método USEPA SW 846 3052).

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Ventilação
1	180	5,5	0
2	180	9,5	1
3	-----	20,0	2

Os programas utilizados na digestão constam no banco de dados do forno micro-ondas (TABELAS 5, 6 e 7). Após a digestão e resfriamento, as amostras foram transferidas para balão volumétrico de 50 mL, onde foram completados os volumes com água ultrapura.

Aos extratos contendo HF, foram adicionados 6,0 mL de solução de ácido bórico (H_3BO_3) 5% v/v para cada mL de HF utilizado na digestão. Esta etapa foi realizada para a neutralização do HF remanescente da digestão, uma vez que HF tem alta reatividade com vidro presente nos balões volumétricos usados e na tocha do ICP OES, de quartzo (CHEN e MA, 2001; PAYE et al. , 2010). As amostras foram filtradas em papel de filtragem lenta (Whatmann 42), para eliminar partículas em suspensão que pudessem causar entupimentos durante a nebulização do extrato no ICP OES. Os extratos foram transferidos para tubos Falcon de 50 mL, os quais foram armazenados a 4 °C (FIGURA 6).

FIGURA 6. Extratos obtidos após digestão de amostras de solos em forno de micro-ondas, empregando métodos com: (a) ácido nítrico (USEPA SW 846 3051); (b) aqua regia invertida (USEPA SW 846 3051 A); (c) abertura total (USEPA SW 846 3052).



Fonte: Autor

5.4.4. Determinação das concentrações de EPTs por ICP OES

As determinações das concentrações dos elementos nos extratos das amostras foram realizadas em Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), modelo Vista Pro RD [Varian (atualmente incorporada à empresa Agilent) Mulgrave, Austrália] (FIGURA 7), com acoplamento e visão radial, no Laboratório de Química Analítica da Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos-SP.

FIGURA 7. Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES Vista Pro Radial, Varian) usado na determinação de EPTs em extratos provenientes da digestão ácida de amostras de solo.



Fonte: Autor

O ICP OES operou em conformidade com as características dos digeridos das amostras e com os parâmetros operacionais do equipamento (TABELA 8).

Os procedimentos analíticos de preparo das amostras de solo, assim como a de determinação dos elementos químicos por ICP OES, foram conduzidos no Laboratório de Química Analítica da Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos – SP, e no Laboratório de Ensino de Química do Departamento de Ciências da Natureza,

Matemática e Educação – DCNME, do Centro de Ciências Agrárias – CCA, UFSCar, em Araras – SP.

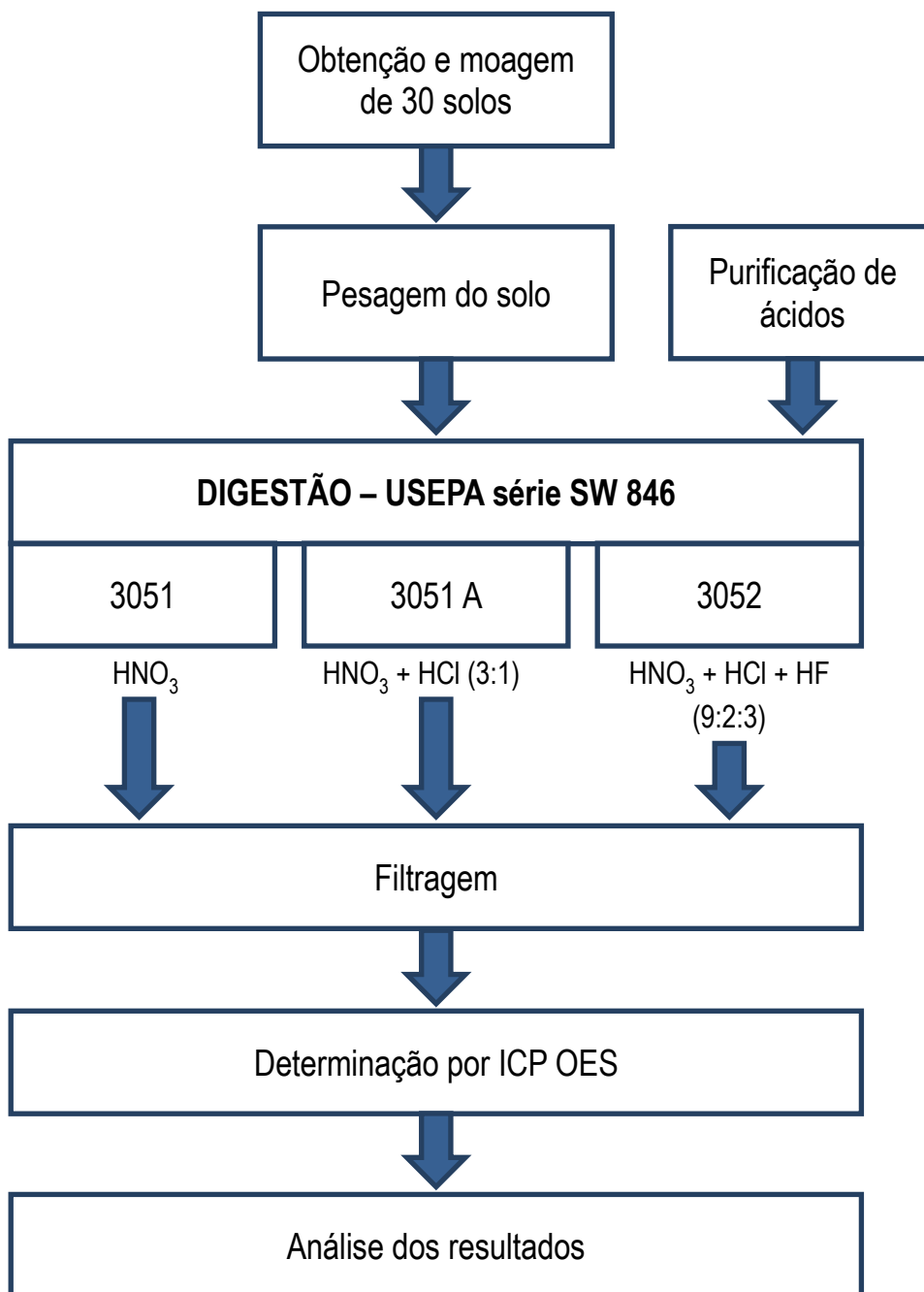
TABELA 8. Parâmetros operacionais do espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES Vista Pro Radial, Varian) para a determinação de EPTs em extratos provenientes da digestão ácida de amostras de solo.

Potência	1,10 kW	
Vazão de gás do plasma	15,0 L / min	
Vazão de gás auxiliar	1,5 L / min	
Vazão nebulizador	0,65 L / min	
Altura de observação	8 mm	
Taxa de amostragem	1 mL / min	
Tipo de nebulizador	V-groove	
Comprimento de onda (nm)	Al (I)	396,152
	Ba (II)	455,403
	Cd (I)	228,802
	Co (II)	228,615
	Cr (II)	267,716
	Cu (I)	324,754
	Fe (II)	238,204
	Mn (II)	259,372
	Ni (II)	216,555
	V (II)	311,837
	Zn (I)	213,857

(I) e (II) linhas atômicas e iônicas, respectivamente.

A FIGURA 8 contém a marcha experimental resumida.

FIGURA 8. Fluxograma das etapas experimentais para a determinação dos teores de EPTs em amostras de solo do Estado de São Paulo.



5.5. Tratamento estatístico

Por meio do software Microsoft® Excel, os resultados analíticos dos teores de EPTs (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn), extraídos pelos métodos da série SW USEPA (3051, 3051 A e 3052), foram submetidos à análise estatística descritiva para obtenção de medidas de posição (média aritmética, desvio padrão e mediana) e de dispersão (valores máximos e mínimos). Com o auxílio do software Assistat 7.7 Beta, os resultados foram submetidos à análise variância (ANOVA) para identificação da influência dos conjuntos de solos [Blocos: conjunto completo de solos (n = 30), conjunto Latossolos+Argissolos (n = 18), conjunto Latossolos (n = 10) e conjunto Argissolos (n = 8)] e dos métodos de digestão ácidas (tratamentos) sobre os teores de EPTs. Havendo significância pelo teste F a 5% de probabilidade, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% probabilidade, com o cálculo da diferença mínima significativa (DMS).

Os teores de EPTs, extraídos pelos diferentes métodos, foram submetidos à análise de correlação de Pearson com importantes atributos do solo que reconhecidamente estão relacionados com teores totais de EPTs: pH, capacidade efetiva de troca de cátions (CTC_e), teores de argila, de óxidos de ferro cristalinos (FE_{DCB}), de óxidos de ferro amorfos (Fe_{OX}) e de matéria orgânica. A análise de Pearson também foi aplicada na verificação de correlação entre os métodos de digestão ácida. Foram considerados altos os coeficientes de correlação $r > 0,7$, significativos a 5%.

A análise exploratória dos resultados foi feita pela elaboração de gráficos de caixa do tipo boxplot (*box-and whisker plot*), com auxílio do software Statistica 7.0™. Os gráficos boxplot foram usados para identificar valores anômalos, discriminados pelo software em valores extremos (não pertencem à população) e outliers (passíveis de pertencer à população). Neste estudo, tanto os valores extremos quanto os outliers foram considerados valores anômalos, excluídos do universo amostral para a definição

dos valores de referência de qualidade (VRQs). Na sequência, com o uso do software SigmaPlot® 11.0, os resultados dos teores de EPTs, para os quatro conjuntos de solos, foram submetidos ao teste de normalidade de distribuição de Shapiro-Wilk (estatística W , significância $\alpha = 0,05$), com e sem valores anômalos (USEPA, 2002). Os valores críticos tabelados da estatística W de Shapiro-Wilk foram: a) conjunto de 30 solos: $W_{(0,05; 30)} = 0,927$; b) conjunto de 18 solos (Latosolos + Argissolos): $W_{(0,05; 18)} = 0,897$; conjunto de 10 solos (Latosolos): $W_{(0,05; 10)} = 0,842$; conjunto de 8 solos (Argissolos): $W_{(0,05; 8)} = 0,818$. Pela regra de decisão do teste, quando $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$ foi confirmado que a amostra pertencia à uma população normal, com nível de significância de 5%. Os VRQs foram estabelecidos a partir dos percentis 75 e 90.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Limites de detecção e de quantificação de EPTs

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) das concentrações de EPTs nas amostras de solos, obtidos nas circunstâncias operacionais do ICP OES descritas na Tabela 9, variaram de acordo com o método de digestão ácida (TABELA 10). Maiores limites de detecção e de quantificação foram obtidos nas determinações em extratos originados do método 3051. Menores valores de LD foram obtidos em extratos provenientes do método 3052, enquanto os menores valores de LQ foram observados nas determinações nos extratos obtidos a partir do método 3051 A.

TABELA 9. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em amostras de solos do Estado de São Paulo, submetidas a diferentes métodos de digestão ácida.

EPT	LD			LQ		
	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052
		mg kg ⁻¹			mg kg ⁻¹	
Al	15,332	12,056	6,172	15,926	12,658	14,745
Ba	0,033	0,014	0,007	0,038	0,020	0,025
Cd	0,069	0,089	0,054	0,162	0,255	0,099
Co	0,107	0,090	0,024	0,307	0,297	0,292
Cr	0,073	0,044	0,069	0,220	0,168	0,155
Cu	0,208	0,279	0,221	0,539	0,858	0,611
Fe	7,698	8,229	13,671	11,318	8,969	14,927
Mn	0,065	0,036	0,029	0,124	0,090	0,095
Ni	0,238	0,437	0,826	1,290	1,298	1,969
V	0,276	0,048	0,056	0,521	0,111	0,169
Zn	0,505	0,309	0,171	1,287	0,824	0,645

métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+ HF.

Os maiores valores de LD e de LQ foram observados para Al e para Fe, mas estiveram abaixo dos valores de concentração medidos nas amostras de solo.

6.2. Teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs)

As Tabelas 10, 11 e 12 contêm os teores de Al, Ba, Fe, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn extraídos de amostras de 30 solos representativos do Estado de São Paulo pelos métodos 3051, 3051 A e 3052 da série SW USEPA.

Independentemente do método de extração, os teores médios de EPTs apresentaram a seguinte amplitude de variação (mg kg⁻¹): Al - 27.118 a 42.865; Ba - 78 a 101; Fe - 6.318 a 35.888; Cd - ND a 2,2; Co - 18 a 37; Cr - 39 a 59; Cu - 43 a 61; Mn - 176 a 623; Ni - ND a 61; V - 111 a 193; Zn - 63 a 68.

A análise de variância indicou a influência do método e do tipo de solo na variação dos teores de EPTs, exceto para Ni e para Zn, considerando o universo amostral completo de solos (n = 30). Para o conjunto composto por Latossolos+Argissolos (n = 18), o método não causou variações significativas dos teores de Cd, Ni e Zn e o tipo de solo não respondeu pelas variações nos teores de Cd

e de Zn. O método de extração não promoveu variações significativas nos teores de Al, Cd, Co, Cr, Ni e Zn, considerando o conjunto dos Latossolos (n = 10). Mesmo no conjunto mais homogêneo contendo apenas Latossolos, houve a influência da amostra de solo sobre os teores de todos os EPTs, exceto os de Cd e de Ni. Os teores de EPTs extraídos dos Argissolos (n = 8) foram menos influenciados pelo método de extração e pela amostra de solo (Tabela 13; Tabelas 26-36 ANEXO).

O teste de comparação das médias dos teores de EPTs (*Tukey* a 5%) ratificou que houve influência distinta do método e do conjunto de solos sobre os teores de EPT de acordo com o elemento (Tabela 14).

TABELA 10. Teores de alumínio (Al), bário (Ba) e ferro (Fe) em amostras de solos representativos do Estado de São Paulo, extraídos por diferentes métodos USEPA SW 846.

Solos	Al			Ba			Fe		
	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052
	mg kg ⁻¹								
LVA-1	10886,07 ± 132,53	21380,98 ± 621,34	21947,67 ± 712,77	8,52 ± 0,10	2,75 ± 0,13	6,76 ± 0,49	700,63 ± 39,56	21306,42 ± 149,84	8652,53 ± 532,65
LVA-2	8352,58 ± 699,96	13026,49 ± 718,02	15526,89 ± 54,49	9,22 ± 0,41	2,71 ± 0,61	7,64 ± 0,67	723,85 ± 56,09	22184,58 ± 44,10	8776,27 ± 314,83
LVA-3	15079,83 ± 659,36	26496,11 ± 520,11	18832,39 ± 503,86	9,57 ± 0,05	2,99 ± 1,01	3,94 ± 0,23	1180,14 ± 17,58	12944,43 ± 149,05	14103,14 ± 555,10
LV-1	21405,80 ± 1035,86	27055,05 ± 310,12	17507,58 ± 1133,82	30,48 ± 0,83	21,62 ± 1,34	18,55 ± 3,04	2718,48 ± 119,04	29791,56 ± 141,76	39209,92 ± 794,63
LV-2	69023,08 ± 2562,64	99510,13 ± 164,67	19448,61 ± 739,75	61,30 ± 4,01	60,86 ± 0,54	8,51 ± 0,59	4874,73 ± 93,80	49695,79 ± 338,59	49263,95 ± 1041,97
LVef	75970,71 ± 2008,87	99812,36 ± 1129,25	19533,49 ± 1871,64	127,55 ± 2,98	114,97 ± 0,68	37,04 ± 5,11	10834,40 ± 115,57	116547,93 ± 2118,73	125860,29 ± 1017,81
LVwf	7566,40 ± 1688,24	121646,98 ± 1485,48	134917,77 ± 2622,41	35,62 ± 2,50	45,34 ± 2,51	62,06 ± 1,99	11293,83 ± 39,71	90239,41 ± 79,85	147167,93 ± 1381,11
LA-1	13414,77 ± 347,10	23434,09 ± 360,03	17633,52 ± 495,93	37,66 ± 0,76	35,67 ± 1,03	47,06 ± 0,38	1345,33 ± 52,46	14578,25 ± 164,04	15985,42 ± 1144,85
LA-2	34598,84 ± 367,42	42109,36 ± 918,34	18533,50 ± 687,89	79,85 ± 2,14	59,27 ± 1,49	15,90 ± 0,78	2590,96 ± 94,92	25255,14 ± 898,83	30406,30 ± 1816,40
LWf	74138,93 ± 219,76	122535,39 ± 1727,10	117778,77 ± 3014,62	22,15 ± 3,78	16,48 ± 1,06	23,38 ± 0,16	7689,58 ± 84,11	59092,85 ± 25,21	87639,86 ± 120,71
PVA-1	3889,75 ± 113,28	6312,40 ± 157,95	6869,88 ± 331,14	11,77 ± 0,32	7,90 ± 1,62	19,03 ± 1,85	422,22 ± 7,88	10591,10 ± 562,34	4880,07 ± 66,82
PVA-2	4155,24 ± 125,00	7524,45 ± 201,79	9390,42 ± 129,32	20,62 ± 0,57	19,20 ± 1,19	106,10 ± 2,81	556,68 ± 16,18	16346,96 ± 214,40	7329,42 ± 170,10
PVA-3	17934,04 ± 474,96	9735,79 ± 350,50	44583,32 ± 355,89	113,12 ± 5,34	23,51 ± 2,19	127,05 ± 2,09	3066,56 ± 150,65	12340,14 ± 4450,32	43009,52 ± 243,86
PVA-4	11476,20 ± 688,44	14643,36 ± 1036,85	13894,66 ± 162,72	273,70 ± 4,28	49,81 ± 6,44	105,46 ± 3,03	1216,64 ± 21,25	8297,79 ± 739,54	9145,34 ± 732,24
PVA-5	10417,02 ± 183,05	26642,19 ± 204,60	12222,81 ± 598,87	281,81 ± 0,98	253,62 ± 2,03	270,71 ± 6,12	1279,51 ± 48,12	15456,16 ± 175,19	16726,66 ± 188,05
PVA-6	23265,83 ± 814,47	36984,24 ± 399,52	16057,53 ± 269,92	138,05 ± 4,52	112,37 ± 2,67	75,08 ± 0,92	2403,10 ± 77,76	23579,83 ± 828,04	27325,07 ± 210,40
PV-1	4568,36 ± 114,04	6732,01 ± 74,37	13616,81 ± 133,40	25,26 ± 0,46	19,89 ± 0,33	338,46 ± 0,16	537,91 ± 5,67	5969,13 ± 326,96	7282,92 ± 129,19
PV-2	22267,37 ± 791,18	37664,22 ± 544,32	16181,54 ± 509,17	149,84 ± 3,31	130,31 ± 1,89	89,45 ± 0,87	3181,95 ± 23,27	32974,57 ± 315,82	31733,89 ± 489,07
RQ	4985,29 ± 136,05	5101,58 ± 198,75	6887,36 ± 72,37	9,04 ± 0,21	3,28 ± 0,09	6,02 ± 0,15	523,44 ± 2,97	3631,25 ± 128,14	5180,18 ± 117,17
RL	6731,56 ± 677,81	9899,53 ± 304,32	15880,63 ± 933,85	38,72 ± 1,65	30,74 ± 1,43	315,68 ± 3,31	700,52 ± 41,39	7530,40 ± 62,45	8952,65 ± 205,10
RR	4726,26 ± 127,88	7605,03 ± 87,38	15368,39 ± 347,80	53,53 ± 1,15	40,17 ± 0,86	331,43 ±	603,34 ± 14,40	6865,06 ± 168,38	7866,01 ± 485,09
NX	52473,55 ± 324,32	67377,06 ± 509,58	19121,92 ± 739,32	24,87 ± 0,59	18,43 ± 0,88	4,85 ± 0,49	4188,59 ± 112,87	45469,57 ± 1634,67	50854,72 ± 943,40
NVef	46903,69 ± 57,42	99935,40 ± 643,72	104771,82 ± 1005,52	160,18 ± 1,85	137,28 ± 0,78	159,62 ± 0,38	10320,76 ± 262,98	93523,60 ± 2453,13	136699,73 ± 1314,20
GX	30965,14 ± 677,60	76965,48 ± 733,14	19469,85 ± 616,13	226,97 ± 1,87	267,46 ± 5,77	137,42 ± 1,43	2644,20 ± 18,95	33086,32 ± 2493,45	29244,56 ± 1348,40
GM	64839,2 ± 4745,96	86402,73 ± 1201,84	18372,23 ± 478,91	92,38 ± 4,80	76,15 ± 1,99	10,22 ± 1,35	699,92 ± 31,31	7691,54 ± 138,16	7412,03 ± 248,34
OX	30635,64 ± 1207,52	60088,25 ± 685,33	18388,52 ± 286,53	98,29 ± 1,43	107,17 ± 4,63	41,17 ± 1,31	1020,57 ± 18,38	12216,97 ± 117,19	12580,61 ± 272,40
CX	31997,67 ± 2322,63	44750,01 ± 970,28	17818,52 ± 753,90	30,55 ± 2,36	27,57 ± 0,19	13,63 ± 1,01	1674,07 ± 8,59	17475,87 ± 494,53	19703,24 ± 371,49
SX	9095,11 ± 5,15	15004,51 ± 757,47	14337,23 ± 743,19	53,44 ± 1,22	75,43 ± 2,03	105,05 ± 2,08	12364,97 ± 338,62	13739,01 ± 922,04	13931,55 ± 430,51
TC	4712,90 ± 66,84	4909,12 ± 119,93	11541,85 ± 207,44	5,74 ± 6,83	13,67 ± 1,19	280,92 ±	4813,61 ± 281,40	5700,56 ± 158,61	6483,09 ± 232,71
MT	41143,78 ± 326,00	64678,97 ± 728,79	17109,32 ± 717,52	563 ± 10,18	579,78 ± 8,84	275,61 ± 5,42	93363,30 ± 1897,64	105312,62 ± 3466,17	103228,93 ± 767,69
Média aritmética	27587,35 b	42865,44 a	27118,16 b	93,12 a	78,26 a	101,46 a	6317,79 b	30647,83 a	35887,86 a
Mediana	19669,92	26848,62	17570,55	46,08	37,92	54,56	2038,59	16911,42	16356,04

métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+ HF.

TABELA 11. Teores de cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr) e cobre (Cu) em amostras de solos representativos do Estado de São Paulo, extraídos por diferentes métodos USEPA SW 846.

Solos	Cd			Co			Cr			Cu		
	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052
	mg kg ⁻¹											
LVA-1	0,35 ± 0,00	0,54 ± 0,00	0,38 ± 0,00	9,03 ± 5,00	9,17 ± 0,00	7,15 ± 0,64	8,10 ± 0,00	46,41 ± 0,20	8,42 ± 3,16	1,74 ± 0,43	4,62 ± 0,19	10,82 ± 0,09
LVA-2	1,14 ± 0,00	0,38 ± 0,00	1,27 ± 0,00	6,66 ± 0,73	7,78 ± 0,89	9,27 ± 0,89	15,62 ± 0,00	47,87 ± 15,72	14,64 ± 1,53	1,67 ± 0,36	5,61 ± 0,79	4,61 ± 0,56
LVA-3	< LD	1,28 ± 0,00	1,76 ± 0,00	2,50 ± 0,57	2,17 ± 2,17	4,33 ± 1,60	1,08 ± 0,00	9,33 ± 1,34	17,28 ± 0,25	5,45 ± 0,40	1 ± 0,93 ± 0,49	10,76 ± 1,60
LV-1	1,22 ± 0,00	0,59 ± 0,00	1,03 ± 0,00	16,27 ± 3,98	20,02 ± 0,00	33,51 ± 11,31	0,05 ± 0,00	8,32 ± 1,23	17,08 ± 2,31	14,02 ± 0,98	19,61 ± 0,09	20,02 ± 0,31
LV-2	< LD	0,08 ± 0,00	1,81 ± 0,01	22,11 ± 2,72	13,94 ± 1,08	14,79 ± 0,47	57,01 ± 1,83	74,82 ± 3,37	70,97 ± 0,01	36,36 ± 1,70	48,46 ± 0,33	45,13 ± 1,13
LVEf	< LD	1,57 ± 0,38	1,24 ± 0,00	51,45 ± 3,35	47,34 ± 2,10	112,45 ± 1,68	23,40 ± 3,66	27,89 ± 2,83	50,65 ± 3,83	188,49 ± 4,18	233,57 ± 0,26	233,14 ± 2,17
LVwf	< LD	< LD	0,35 ± 0,18	38,09 ± 8,91	28,18 ± 1,70	104,79 ± 2,93	46,93 ± 0,37	54,62 ± 2,73	79,96 ± 0,39	141,76 ± 14,12	261,74 ± 8,53	260,89 ± 3,84
LA-1	< LD	1,50 ± 0,06	0,57 ± 0,00	10,13 ± 1,94	8,93 ± 1,53	14,51 ± 3,77	5,02 ± 0,40	15,45 ± 1,94	36,61 ± 0,84	11,82 ± 0,58	16,74 ± 0,16	21,93 ± 2,36
LA-2	< LD	2,43 ± 0,01	7,05 ± 0,33	10,66 ± 1,76	7,73 ± 0,64	14,23 ± 1,00	56,00 ± 0,22	28,72 ± 4,12	47,53 ± 1,02	19,32 ± 0,75	20,25 ± 1,30	27,43 ± 1,10
LAWf	10,77 ± 0,00	< LD	0,12 ± 0,46	111,83 ± 19,53	14,46 ± 2,39	95,89 ± 2,15	212,18 ± 5,54	136,53 ± 11,77	236,45 ± 2,99	167,72 ± 8,21	263,52 ± 9,79	224,31 ± 0,15
PVA-1	0,30 ± 0,00	1,72 ± 0,00	1,81 ± 0,00	7,14 ± 0,00	4,10 ± 2,00	0,50 ± 0,50	1,73 ± 0,00	27,86 ± 4,60	16,41 ± 0,00	5,51 ± 1,93	7,57 ± 0,09	7,31 ± 0,80
PVA-2	0,51 ± 0,00	0,88 ± 0,00	0,05 ± 0,00	9,65 ± 3,25	33,88 ± 10,10	12,60 ± 0,00	10,49 ± 0,00	45,87 ± 5,75	49,58 ± 0,34	2,84 ± 0,47	5,20 ± 0,25	6,94 ± 0,76
PVA-3	0,39 ± 0,00	0,56 ± 0,55	1,02 ± 0,00	22,37 ± 0,92	10,20 ± 5,36	40,68 ± 3,40	37,87 ± 8,20	34,48 ± 3,03	57,93 ± 2,39	37,47 ± 1,59	12,00 ± 5,59	59,05 ± 0,38
PVA-4	1,19 ± 0,33	1,16 ± 0,00	6,56 ± 0,53	16,59 ± 1,33	6,30 ± 4,02	4,94 ± 1,33	< LD	2,47 ± 1,10	12,94 ± 0,39	9,62 ± 0,19	4,69 ± 0,99	8,58 ± 0,37
PVA-5	< LD	1,26 ± 0,08	7,62 ± 0,42	19,20 ± 1,09	9,06 ± 0,00	20,19 ± 1,57	< LD	3,04 ± 0,58	17,31 ± 0,13	8,56 ± 0,72	11,44 ± 0,27	16,39 ± 0,66
PVA-6	< LD	< LD	10,76 ± 2,07	23,55 ± 1,14	6,48 ± 0,00	25,63 ± 3,60	65,30 ± 1,36	47,41 ± 2,60	64,73 ± 0,59	18,76 ± 0,92	21,23 ± 1,56	25,93 ± 1,69
PV-1	< LD	0,65 ± 0,00	2,47 ± 0,00	5,37 ± 1,88	46,40 ± 10,49	98,62 ± 34,88	4,95 ± 0,00	1,92 ± 0,52	43,83 ± 4,83	1,65 ± 0,19	2,56 ± 0,12	5,29 ± 0,66
PV-2	< LD	< LD	0,40 ± 0,00	14,63 ± 0,78	10,49 ± 3,58	33,01 ± 7,11	70,86 ± 3,03	56,81 ± 7,64	60,85 ± 2,24	17,48 ± 0,73	20,62 ± 0,32	28,02 ± 0,15
RQ	< LD	0,65 ± 0,00	1,28 ± 0,00	5,46 ± 1,59	3,11 ± 0,00	8,90 ± 0,00	5,11 ± 0,00	0,38 ± 0,08	1,10 ± 0,00	0,38 ± 0,38	3,31 ± 0,36	5,21 ± 0,37
RL	11,14 ± 0,00	0,88 ± 0,00	0,03 ± 0,00	32,9 ± 0,55	6,44 ± 0,00	7,62 ± 1,62	17,59 ± 0,00	9,11 ± 1,55	29,57 ± 2,73	4,14 ± 0,68	5,93 ± 1,19	8,70 ± 0,48
RR	14,23 ± 0,00	1,79 ± 0,00	1,10 ± 0,00	59,00 ± 10,38	26,59 ± 0,00	6,81 ± 0,73	10,86 ± 0,00	5,44 ± 0,50	28,04 ± 1,47	2,88 ± 0,24	4,89 ± 0,22	7,78 ± 0,76
NX	0,22 ± 0,00	0,74 ± 0,00	0,16 ± 0,00	18,15 ± 1,27	9,33 ± 4,25	38,32 ± 10,67	16,11 ± 0,51	24,84 ± 0,57	35,91 ± 0,53	27,89 ± 1,30	37,83 ± 1,36	41,41 ± 0,92
NVEf	1,00 ± 0,00	< LD	1,31 ± 0,00	82,30 ± 7,64	66,17 ± 1,35	133,44 ± 3,71	70,31 ± 1,60	79,47 ± 2,38	100,80 ± 1,20	263,78 ± 8,82	445,61 ± 6,84	425,65 ± 2,02
GX	< LD	1,29 ± 0,00	3,86 ± 0,00	31,44 ± 2,64	27,93 ± 0,90	38,08 ± 5,37	81,92 ± 2,84	87,07 ± 3,28	127,76 ± 0,21	27,84 ± 0,34	37,11 ± 0,60	34,87 ± 3,18
GM	< LD	1,90 ± 0,89	2,40 ± 0,43	13,63 ± 6,55	3,52 ± 0,06	6,91 ± 4,07	62,37 ± 6,78	42,67 ± 0,61	61,99 ± 3,61	151,15 ± 6,36	155,94 ± 2,25	133,20 ± 0,78
OX	< LD	1,69 ± 0,06	2,06 ± 0,12	16,32 ± 2,91	8,89 ± 2,22	2,73 ± 2,42	137,55 ± 6,05	118,07 ± 1,25	205,91 ± 0,31	18,12 ± 0,83	20,45 ± 0,32	21,16 ± 2,01
CX	2,69 ± 0,00	0,34 ± 0,29	0,26 ± 0,03	4,54 ± 1,26	2,65 ± 0,36	15,09 ± 0,00	18,37 ± 0,08	21,64 ± 2,35	42,54 ± 1,82	9,60 ± 2,23	11,32 ± 0,23	13,32 ± 0,37
SX	5,84 ± 4,89	1,07 ± 0,00	2,88 ± 0,08	9,10 ± 6,17	10,92 ± 2,06	10,98 ± 1,30	6,53 ± 0,06	18,53 ± 1,38	20,25 ± 2,41	5,85 ± 2,53	3,75 ± 0,27	8,12 ± 0,43
TC	2,87 ± 0,00	4,08 ± 1,78	8,93 ± 0,46	11,77 ± 0,00	6,28 ± 0,67	38,53 ± 16,68	3,75 ± 1,07	8,35 ± 1,08	65,43 ± 7,64	3,54 ± 3,13	2,59 ± 1,43	5,35 ± 0,60
MT	2,46 ± 1,75	< LD	2,14 ± 0,29	89,67 ± 7,85	87,34 ± 2,15	146,83 ± 5,01	52,55 ± 3,07	43,70 ± 1,27	58,52 ± 0,83	96,53 ± 4,37	107,41 ± 1,21	104,27 ± 1,24
Média aritmética	ND	1,21 b	2,2 a	25,72 a,b	18,19 b	36,71 a	39,27 b	40,13 b	58,95 a	43,4 b	60,22 a	60,85 a
Mediana	ND	0,81	1,3	16,29	9,25	14,94	16,85	28,3	45,68	13,87	21,15	17,49

métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+ HF.

TABELA 12. Teores de manganês (Mn), níquel (Ni), vanádio (V) e zinco (Zn) em amostras de solos representativos do Estado de São Paulo, extraídos por diferentes métodos USEPA SW 846.

Solos	Mn			Ni			V			Zn		
	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052
	mg kg ⁻¹											
LVA-1	0,39±0,00	67,59±1,31	37,31±3,08	< LD	253,29±54,15	19,30±0,00	15,32±1,11	42,01±1,25	21,36±0,70	49,27±0,17	23,84±0,76	18,70±1,12
LVA-2	0,51±0,61	70,51±0,59	54,91±2,14	14,97±0,00	14,57±0,00	20,00±2,65	20,65±0,94	56,30±0,49	29,72±1,69	50,05±3,69	38,14±18,96	18,42±1,40
LVA-3	2,74±0,04	43,54±1,63	63,46±0,79	< LD	40,63±0,00	18,31±0,00	39,48±0,29	37,50±1,23	45,78±0,09	56,66±6,25	23,79±1,72	21,11±2,40
LV-1	19,77±1,17	193,46±0,17	357,15±1,22	2,06 ± 0,00	18,01±2,30	34,99±0,00	131,90±2,17	132,37±2,61	230,57±2,82	76,91±1,42	61,39±4,80	71,85±2,34
LV-2	39,19±0,86	282,28±0,64	239,81±15,52	20,92 ± 0,00	33,60±2,12	17,51±1,61	174,95±0,44	151,58±1,29	176,36±2,35	75,79±2,30	36,09±2,00	58,79±8,35
LVef	176,35±1,82	1306,99±6,78	1312,14±8,85	58,96 ±1,85	68,74±1,15	80,92 ±2 0,39	500,28±1,67	424,12±0,24	729,62±0,87	138,42±0,62	147,36±1,80	149,19±4,91
LVwf	144,47±0,99	1122,64±4,97	1892,92±15,36	38,85 ±1,64	103,82±0,51	131,16 ± 8,51	475,13±2,99	330,22±0,08	864,40±10,52	149,62±10,61	171,41±4,64	178,51±2,13
LA-1	10,48±0,07	107,52±1,88	155,16±1,27	6,67 ± 0,00	5,18±4,85	43,34±0,49	51,25±0,58	56,71±1,63	60,10±3,37	46,42±0,02	57,18±0,76	30,76±5,27
LA-2	14,26±0,04	144,84±3,12	166,44±7,92	< LD	39,49±18,95	48,14±38,25	79,80±0,45	69,87±0,63	94,42±1,20	27,0±0,56	28,96±4,48	45,18±5,05
LAwf	44,50±0,18	323,24±4,52	573,73±3,74	10,65±7,06	92,29±6,47	89,94±2,77	687,63±5,27	463,16±6,36	831,00±1,35	62,92±2,51	63,31±0,01	62,74±2,45
PVA-1	15,78±0,23	399,32±9,79	184,31±0,57	< LD	289,83±23,22	26,21±0,00	6,71±0,77	31,35±1,50	11,30±0,90	66,30±3,24	61,64±1,03	21,60±0,80
PVA-2	10,07±0,05	361,02±8,25	259,82±0,40	< LD	158,78±1,45	< LD	12,23±1,94	37,76±1,92	24,07±0,78	46,45±1,41	67,07±9,80	21,18±0,78
PVA-3	92,29±6,70	252,74±30,61	1171,22±6,19	< LD	12,15±7,15	40,13±12,90	170,40±9,80	51,53±6,62	214,71±1,79	72,94±2,77	17,75±0,49	82,69±2,15
PVA-4	236,36±7,49	219,40±10,30	262,34±12,60	142,78±0,00	2,74 ± 0,00	< LD	28,82±0,45	22,90±0,58	22,39±0,85	40,55±0,55	40,86±1,42	28,00±5,12
PVA-5	235,27±0,00	1814,31±41,13	1663,99±57,33	< LD	22,75±3,30	9,66±5,21	28,65±1,43	35,48±0,27	47,36±1,17	39,97±0,82	52,83±5,05	41,52±1,58
PVA-6	52,66±0,95	373,31±4,60	484,60±0,19	< LD	20,57±5,77	68,27±10,37	87,98±0,70	65,94±1,44	94,55±1,45	70,56±2,64	63,58±0,09	63,27±0,27
PV-1	15,09±0,38	149,19±4,02	296,11±13,59	< LD	4,35±0,00	12,84±0,00	7,10±0,21	17,58±0,12	17,91±0,86	29,88±1,33	26,31±10,55	25,04±1,62
PV-2	133,86±0,82	941,59±9,09	887,76±10,72	4,31±0,00	20,14±2,17	26,31±0,00	122,08±0,84	97,73±2,82	109,90±2,27	49,87±2,11	72,03±5,29	43,86±0,73
RQ	1,50±0,05	26,98±0,06	36,45±2,75	19,40 ± 0,00	0,80±0,00	20,69±0,00	9,91±0,73	10,32±0,48	10,37±0,63	41,64±4,42	8,24±1,34	13,90±4,62
RL	24,95±0,66	223,10±0,14	338,84±0,96	26,04±0,00	26,19±9,71	56,63±0,00	27,36±0,52	27,16±0,48	28,97±1,32	45,41±1,48	33,68±1,34	25,57±0,68
RR	43,54±0,76	321,51±2,87	457,04±16,20	3,97±0,00	30,93±3,52	24,54±0,00	17,54±1,82	22,35±1,10	25,77±2,07	42,99±2,77	41,15±1,18	27,09±6,93
NX	27,71±0,48	257,08±10,39	293,32±6,73	26,54±0,00	22,23±8,10	207,05±56,58	208,95±1,10	186,93±1,35	244,24±0,00	36,00±1,06	57,71±5,59	47,85±14,53
NVef	283,51±1,48	2211,74±16,01	2783,50±7,77	125,91±12,39	129,11±2,50	139,30±15,46	516,32±1,83	284,69±4,94	869,13±1,31	166,33±12,55	233,13±2,11	237,26±0,60
GX	91,06±0,80	712,18±28,09	555,05±19,34	21,97±15,05	172,85±36,35	58,39±24,25	81,93±0,53	80,01±0,10	104,06±1,10	101,33±0,73	118,61±0,91	104,36±2,10
GM	1,62±0,28	34,01±1,19	43,31±0,28	29,62±2,86	16,72±17,69	21,66±19,40	48,69±0,84	35,00±0,46	47,68±1,56	49,23±2,81	45,39±0,14	42,07±4,32
OX	5,70±0,33	84,90±0,31	85,42±0,33	15,57±0,25	42,46±3,64	33,85±13,15	49,16±0,18	49,39±1,85	67,77±0,35	36,54±1,92	42,21±3,63	68,58±0,65
CX	6,90±0,18	117,78±2,68	252,58±0,74	38,72±0,00	12,32±4,25	34,51±0,00	46,44±0,92	47,36±1,34	59,01±1,50	40,30±5,62	66,02±2,09	36,44±3,81
SX	497,13±26,06	514,07±12,41	557,49±9,46	45,82±25,88	52,74±0,00	18,09±0,00	25,51±3,58	30,04±2,39	27,11±1,56	33,58±3,74	35,06±0,04	26,56±1,60
TC	133,14±0,41	16±0,80±0,40	242,92±2,68	32,07±11,21	14,28±0,00	< LD	11,81±0,78	16,83±0,51	23,10±1,58	13,66±2,17	41,58±7,77	21,65±11,09
MT	2923,90±117,78	2942,11±66,52	2991,88±22,63	130,30±27,27	105,45±3,69	34,17±5,48	386,09±4,93	413,52±12,60	652,96±0,37	236,00±1,27	250,90±7,66	253,88±1,71
Média aritmética	176,16 b	525,99 a	623,37 a	ND	61,16 a	49,48 a	135,67 b	110,92 b	192,86 a	66,42 a	67,57 a	62,92 a
Mediana	33,45	254,91	294,72	ND	32,27	30,08	48,93	50,46	59,56	49,25	49,11	41,79

métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+ HF.

TABELA 13. Resumo das análises de variância (teste *F*) de teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo (blocos), pelos métodos 3051, 3051 A e 3052 da série USEPA SW 846 (tratamentos).

EPT	1Todos os solos		Latosolos + Argissolos		Latosolos		Argissolos	
	Método	Solo	Método	Solo	Método	Solo	Método	Solo
Al	**	**	*	**	ns	**	ns	ns
Ba	ns	**	ns	**	ns	**	ns	ns
Cd	*	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Co	**	**	*	**	ns	**	ns	ns
Cr	**	**	*	**	ns	**	ns	**
Cu	**	**	*	**	*	**	ns	**
Fe	**	**	**	**	**	**	**	ns
Mn	**	**	**	**	*	**	**	*
Ni	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
V	**	**	*	**	*	**	ns	**
Zn	ns	**	ns	**	ns	**	ns	ns

¹Conforme TABELA 3;

**significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$);

*significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$);

ns não significativo ($p \geq 0,05$).

TABELA 14. Teores médios de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em amostras de solos representativos do Estado de São Paulo, de diferentes Ordens e exclusivamente das Ordens dos Latossolos e dos Argissolos, extraídos por diferentes métodos USEPA SW 846.

Elemento	*Todos os solos			Latosolos+Argissolos			Latosolos			Argissolos		
	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052
mg kg ⁻¹												
Al	27587b	42865a	27118b	27689a	41291a	29693a	40044a	59701a	40166a	12247a	18280a	16602a
Ba	93,12a	78,26a	101,46a	79,78a	54,40a	75,68a	42,19a	36,27a	23,08a	126,77a	77,08a	141,42a
Cd	<LD	1,21b	2,20a	<LD	1,04a	2,10a	<LD	1,05a	2,03a	<LD	1,04a	2,20a
Co	25,72ab	18,19b	36,71a	22,07ab	15,92b	35,95a	27,87a	15,97a	41,09a	14,81a	15,86a	29,52a
Cr	39,27b	40,13b	58,95a	38,54a	41,52a	54,56a	42,54a	45,00a	57,96a	31,87b	35,72b	48,49a
Cu	43,40b	60,22a	60,85a	38,35b	53,91ab	56,48a	58,84b	88,51a	85,9a	12,74a	10,66a	19,69a
Fe	6318b	30648a	35888a	3145b	31511a	37472a	4395b	44164a	52707a	1583b	15694a	18429a
Mn	176,16b	525,99a	623,37a	69,11b	454,08a	559,07a	45,27b	366,26a	485,3a	98,92b	563,86a	651,27a
Ni	<LD	61,16a	49,48a	<LD	61,63a	30,57a	<LD	64,96a	42,94a	<LD	66,96a	50,36a
V	135,67b	110,92b	192,86a	146,69ab	118,01b	201,42a	217,64ab	176,39b	308,33a	57,99a	45,03a	67,77a
Zn	66,42a	67,57a	62,92a	63,87a	58,53a	54,58a	73,31a	65,15a	65,53a	52,06a	50,26a	40,89a

*Conforme TABELA 3;

Métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+HF;

Letras iguais nas linhas indicam ausência de diferença mínima significativa (DMS), de acordo com o teste de Tukey a 5%;

<LD – menor do que o limite de detecção do ICP OES.

Os teores de Al e de Cd dependeram do método de extração somente quando o conjunto completo de 30 solos foi considerado. Os métodos de extração e os diferentes conjuntos de solos não causaram diferenças nos teores de Ba, Ni e Zn. Os teores de Co extraídos dos Latossolos e dos Argissolos, separadamente, não foram afetados pelos métodos. Os teores de Cr do conjunto completo de solos e somente do Argissolos foram significativamente alterados pelos extratores. Os métodos de extração alteraram os teores de Cu e de V extraídos dos Argissolos. Independentemente do conjunto de solos, os teores de Fe e de Mn extraídos pelo método 3051 sempre foram estatisticamente menores, enquanto os teores extraídos pelos métodos 3051A e 3052 foram estatisticamente semelhantes.

A variação dos teores de EPTs e a efetividade da digestão ácida das amostras de solo podem ser atribuídas aos diferentes métodos de digestão ácida e à heterogeneidade dos atributos químicos, físicos e mineralógicos e dos fatores pedogenéticos das amostras de solos sob pouca ou nenhuma ação antrópica do Estado de São Paulo (Tabela 4), mas fatores adicionais devem ser considerados como importantes fontes de oscilação dos teores de EPTs em solos.

A diversidade de materiais de origem do solo tem sido apontada como a principal causa da grande amplitude de variação dos teores de referência de EPTs (OLIVEIRA et al., 1998; 1999; BIONDI et al., 2011; BINI et al., 2011). Características intrínsecas de cada Ordem de solo e de cada EPT e a natureza das ligações entre os EPTs e os solos ou sedimentos também constituem fatores que provocam diferenças na extração dos elementos (ROJE, 2011; PRESTON et al., 2014).

Na medida em que houve a separação por Ordem de solo, o método de extração e o tipo de solo influenciaram menos os teores de EPTs (Tabela 10). Entretanto, nos estudos para a definição dos VRQs para os Estados de Minas Gerais e do Espírito Santo, constatou-se que não houve homogeneidade dos teores de elementos traço em amostras de solos de unidades semelhantes, ou seja, a classificação baseada na gênese não refletiu o comportamento geoquímico de

elementos minoritários do solo (MELLO e ABRAHÃO, 2013). A influência da pedogênese não é óbvia, pois os teores médios de EPTs podem variar amplamente entre as amostras de Ordens diferentes e também entre solos pertencentes a uma mesma Ordem (FADIGAS et al., 2006; PAYE et al., 2010).

Uma vez que o comportamento geoquímico de EPTs não obedece aos critérios pedogenéticos de gênese e de classificação, a distribuição diferencial destes elementos, dentro de uma mesma formação geológica, ocorre devido aos complexos processos de diferenciação geoquímica da crosta terrestre. Segundo Mello e Abrahão (2013), o levantamento pioneiro feito pela CETESB no Estado de São Paulo possui limitações devido à amostragem ter sido restrita a 13 áreas representativas de unidades de mapeamento, que não reproduziram a variabilidade geoquímica dos EPTs. Parece razoável admitir que não há homogeneidade no comportamento de EPTs em amostras de solos pertencentes à uma mesma Ordem, uma vez que, à exceção do Cd e do Ni, a variação dos teores dos EPTs nos Latossolos foi dependente do tipo de solo (Tabela 10), ou seja, das características edafoclimáticas específicas do local de coleta.

6.2.1. Análise da correlação de Pearson

Além da natureza do material de origem, os atributos físicos, químicos e mineralógicos determinam as concentrações de EPTs no solo (FADIGAS et al., 2002; BINI et al., 2011).

À medida que a capacidade de extração dos métodos de digestão ácida aumentou, mais EPTs apresentaram correlação entre seus teores e alguns atributos do solo (3051 > 3051 A > 3052). Os atributos quantitativos do solo, selecionados em função da frequência com que são relatados na literatura científica, foram: pH, teores de argila, de óxidos de ferro cristalinos (Fe_{DCB}) e mal cristalizados (Fe_{OX}), de matéria orgânica e capacidade efetiva de troca de cátions (CTC_e)]. O conjunto de solos

selecionado para este estudo apresentou ampla faixa de variação desses atributos (TABELA 4): pH em água de 4,0 a 7,3; teor de matéria orgânica de 6,8 a 213,4 g dm⁻³; teor de argila de 40 a 716 g kg⁻¹; teores de óxidos de ferro cristalinos de 2,9 a 208,1 g kg⁻¹; teores de óxidos de ferro amorfos de 0,2 a 19,2 g kg⁻¹; capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e) de 4,9 a 105,5 mmol_c dm⁻³. Além disso, análises qualitativas da fração argila desferrificada dos solos apontaram a presença de gibbsita e de minerais silicatados como caulinita, illita e vermiculita com hidroxí entre camadas (Tabela 4).

A análise de correlação de Pearson revelou que os teores de argila, de Fe_{DCB} e de Fe_{OX} foram os atributos mais determinantes para os teores de EPTs extraídos dos solos ($r > 0,7$, significativo a 5%) (Tabela 15). Chen et al. (1999) também obtiveram altos coeficientes de correlação entre os teores de argila e os teores de Ba e Ni, assim como Ma, Tan e Harris (1997) para os teores de Al, Cr, Cu, Fe, Ni e Zn, extraídos de 40 amostras superficiais de solos da Flórida, e Fadigas et al. (2010) para teores de Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Zn e Fe, em amostras de Latossolos e de Argissolos da região norte e nordeste do Brasil. Em estudo prévio sobre VRQs de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, e mais abrangente quanto à quantidade de amostras de solos (256 amostras de solos representativos do Brasil, principalmente das Ordens dos Latossolos e dos Argissolos), Fadigas et al. (2006) identificaram o teor de argila como um importante atributo de agrupamento de solos por análise discriminante, método estatístico mais robusto do que a correlação de Pearson. Dentre as várias formas de combinação dos EPTs com os componentes do solo, destacam-se as adsorvidas especificamente e as oclusas em óxidos de Fe, Al e Mn (SOBRINHO et al., 2009). Espécies de EPTs adsorvidas especificamente ficam fortemente retidas em sítios específicos (hidroxilas funcionais) na superfície de óxidos de Fe, Al e Mn e também de argilominerais do tipo 1:1, como a caulinita. Estes minerais são típicos de ocorrência na fração argila e, em menor proporção, na fração silte de solos da zona tropical úmida (COSTA e BIGHAM, 2009; KÄMPF et al., 2009). Os óxidos raramente são puros, pois geralmente contém elementos acessórios, incluindo vários EPTs. No processo de cristalização destes

minerais, EPTs adsorvidos podem ficar oclusos na rede cristalina (SOBRINHO et al., 2009), que podem ser determinados, sendo somente após algum tipo de digestão ácida.

Souza et al. (1996) encontraram correlações positivas entre os teores de argila de 22 perfis de solos do Paraná (Latosolos, Argissolos, Cambissolos, Neossolos e Nitossolos) e os teores totais de Cr ($r = 0,88^{**}$), Cu ($0,70^{**}$), Pb ($r = 0,72^{**}$) e Zn ($r = 0,80^{**}$) e não observaram correlação do conteúdo de matéria orgânica ou o do pH com os teores dos EPTs. Em 448 amostras superficiais de solos da Flórida, Chen e Ma (1999) encontraram significativa correlação entre pH e os teores de Cd, Cr, Cu, Mn e Zn. A correlação foi mais evidente nas amostras de Espodossolos que, pelo efeito dos processos pedogenéticos, possuem baixos valores de pH. As amostras de solos coletadas por Paye et al. (2010) apresentaram características típicas de solos ácidos, com pH variando de 4,8 a 5,2, não sendo observada correlação entre este atributo e os teores de EPTs. Segundo os autores, as condições de acidez típicas de solos da zona tropical úmida favorecem a solubilização de metais pesados na solução do solo e, por consequência, as perdas destes elementos por lixiviação. Fadigas et al. (2006) não encontraram correspondência entre o pH, a CTC ou dos teores de matéria orgânica com os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn extraídos de 256 amostras de solos, especialmente de Latossolos e de Argissolos, por vários métodos de digestão ácida. Fadigas et al. (2010) também não encontraram associação dos teores de matéria orgânica ou do pH com teores de EPTs extraídos de Latossolos e de Argissolos.

O pH é o fator que mais interfere na redistribuição dos elementos químicos nos perfis de solo (MATOS et al., 2001; CASAGRANDE et al., 2008; MOUTA et al., 2008; SOARES et al., 2009, 2011; DESAULES, 2012). O efeito do pH e dos teores de matéria orgânica são mais pronunciados sobre os teores disponíveis ou trocáveis de EPTs do que sobre os teores totais em solos (MATOS et al., 2001).

TABELA 15. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por diferentes métodos de digestão ácida, e atributos de solos do Estado de São Paulo.

Atributo do solo	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
SW 846 3051											
pH	0,027	0,195	0,170	0,216	-0,279	0,167	0,186	0,195	0,156	0,195	0,237
MO	0,545	0,192	-0,034	0,124	0,472	0,449	0,063	0,030	-0,018	0,183	0,185
Argila	0,866	0,419	0,012	0,571	0,487	0,789	0,359	0,279	0,311	0,765	0,693
Fe _{dc}	0,764	0,238	0,047	0,654	0,299	0,815	0,369	0,266	0,356	0,901	0,739
Fe _{ox}	0,742	0,165	-0,001	0,573	0,238	0,782	0,291	0,191	0,321	0,856	0,682
CTC _e	0,408	0,759	-0,136	0,393	0,294	0,397	0,596	0,599	0,426	0,372	0,599
SW 846 3051 A											
pH	-0,067	0,172	0,139	0,267	-0,330	0,110	0,242	0,352	0,013	0,254	0,261
MO	0,535	0,262	0,149	0,023	0,491	0,347	0,172	0,098	-0,008	0,181	0,212
Argila	0,908	0,482	-0,115	0,445	0,534	0,763	0,808	0,615	0,188	0,760	0,708
Fe _{dc}	0,786	0,285	-0,111	0,551	0,363	0,849	0,913	0,647	0,227	0,879	0,759
Fe _{ox}	0,755	0,205	-0,115	0,485	0,314	0,822	0,852	0,592	0,207	0,817	0,708
CTC _e	0,425	0,784	-0,119	0,394	0,256	0,311	0,464	0,720	0,011	0,449	0,598
SW 846 3052											
pH	-0,140	0,385	0,073	0,352	-0,264	0,136	0,251	0,326	0,247	0,207	0,234
MO	0,120	-0,214	-0,021	0,108	0,500	0,333	0,185	0,089	0,110	0,186	0,303
Argila	0,588	-0,176	-0,058	0,637	0,416	0,770	0,836	0,642	0,472	0,777	0,774
Fe _{dc}	0,732	-0,093	-0,183	0,815	0,298	0,868	0,983	0,734	0,645	0,942	0,818
Fe _{ox}	0,746	-0,101	-0,209	0,765	0,253	0,851	0,961	0,703	0,688	0,906	0,776
CTC _e	0,037	0,188	0,064	0,458	0,206	0,332	0,454	0,665	0,283	0,392	0,657

pH medido em água (relação solo:solução-1:2,5); MO=matéria orgânica pelo método titulométrico de *Walkley-Black*; argila pelo método do densímetro; Fe_{dc}=teores de óxidos de Fe cristalinos extraídos por solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e Fe_{ox}=teores de óxidos de Fe mal cristalizados extraídos por solução ácida de oxalato de amônio; CTC_e=capacidade de troca de cátions efetiva calculada pelo método da soma (SB+Al), após determinação da soma de bases (SB) pelo método da resina e do alumínio trocável em cloreto de potássio;

Valores em **negrito** indicam coeficiente de correlação $r \geq 0,7$ (significativo a 5%) entre o teor de EPT e o atributo do solo;

Métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+HF.

Logo, estes atributos respondem mais por governar o destino dos EPTs, controlando reações de adsorção, dessorção, precipitação, lixiviação e de manifestação ou alteração de cargas variáveis nos grupos funcionais presentes nas superfícies de minerais secundários ou da matéria orgânica, retratadas pela capacidade de troca de cátions (CTC). Entretanto, ressalta-se que a eficiência de determinação de teores de EPTs é dependente dos métodos de digestão empregados na abertura de matrizes, que, mesmo orgânicas, podem conter constituintes inorgânicos de difícil solubilização (ABBRUZZINI et al., 2014).

Segundo Paye et al. (2010), houve tendência de acúmulo de EPTs em minerais oxídicos da fração argila (hematita, goethita, etc.) e na matéria orgânica de solos do Estado do Espírito Santo. Os teores médios de matéria orgânica ($37,8 \text{ g kg}^{-1}$) e de óxidos de Fe livre ($\text{Fe}_{\text{DCB}} = 76,2 \text{ g kg}^{-1}$) (TABELA 4) podem ter influenciado no aumento dos teores médios de Al, Co, Cr, Cu, Fe, V e Zn nos Latossolos. Na fração argila de Argissolos, há tendência de predomínio de argilominerais 1:1, como a caulinita, e de menores quantidades de óxidos de Fe e de Al. É provável que os menores teores médios de argila (220 g kg^{-1}), de Fe_{DCB} ($23,5 \text{ g kg}^{-1}$) e de matéria orgânica ($24,4 \text{ g kg}^{-1}$) dos Argissolos (TABELA 4) tenham contribuído para menores concentrações da maioria dos EPTs estudados (TABELA 14).

6.3. Avaliação dos métodos e amostra certificada

A literatura científica relata o uso frequente dos métodos de abertura preconizados pela USEPA (3050, 3051, 3051A e 3052) e o aqua régia, apresentando sensíveis diferenças entre os teores de EPTs extraídos por diferentes métodos (CHEN e MA, 1998, 2001; SILVA, NASCIMENTO, BIONDI, 2013.). A Tabela 16 indica os métodos que resultaram na extração de menores e de maiores teores de EPTs das amostras de solos coletadas em áreas não perturbadas do Estado de São Paulo.

TABELA 16. Comparação da eficiência de extração de EPTs de solos do Estado de São Paulo, entre os métodos 3051, 3051 A e 3052 da série SW USEPA.

EPT	Menores teores	Maiores teores
Al	3052 e 3051	3051 A
Ba	sem diferença significativa entre os métodos	
Cd	3051 A (3051 – ND)	3052
Co	3051 A	3051 e 3052
Cr	3051 e 3051 A	3052
Cu	3051	3051 A e 3052
Fe	3051	3051 A e 3052
Mn	3051	3051 A e 3052
Ni	3051 – ND	3051 A e 3052
V	3051 e 3051 A	3052
Zn	sem diferença significativa entre os métodos	

Teores maiores ou menores conforme diferença estatística pelo teste de Tukey a 5% (Tabelas 10, 11 e 12).

O único elemento que apresentou baixos teores extraídos pelo método 3052 foi o Al. Alguns problemas de ordem metodológica também são relatados como limitantes à análise desse elemento, como por exemplo, a formação de complexos Al-F a partir do uso de ácido fluorídrico que, por estarem insolúveis na solução não são detectados por ICP OES (MARIN et al., 2008; ROJE, 2011). É provável que tenha ocorrido a formação do Al-F, mas, ainda assim, os teores Al extraídos pelo método 3052 foram superiores aos extraídos da amostra certificada NIST SRM 2709 San Joaquin.

Baixos teores de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e V foram extraídos pelo método 3051, incluindo teores não detectáveis de Cd e de Ni, decorrentes da limitada reação isolada HNO₃ com a maioria das amostras de solos. Por esta razão, o valor médio dos teores de Cd e de Ni para este método foi obtido a partir de um número reduzido de amostras, dificultando a comparação com os demais tratamentos. Os maiores teores de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e V foram extraídos pelo método 3052. A adição do HF provavelmente conseguiu deslocar frações de EPTs que estavam ligados às estruturas cristalinas dos minerais das amostras de solo, que não reagem adequadamente com ácidos isolados ou com mistura de ácidos. O método 3051 A extraiu maiores teores de Al, Cu, Fe, Mn e Zn. Os métodos 3051 A e 3052 apresentaram desempenho estatisticamente similares na extração dos maiores teores de Ba, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn.

Não houve diferença estatística para os teores de Ba e de Zn extraídos pelos métodos 3051, 3051 A e 3052.

Silva, Nascimento, Biondi, (2013) testaram os métodos 3050, 3051 A e 3052 para extrair teores de Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, e Hg de amostras pertencentes a 10 Ordens de solos do Estado do Pernambuco. Os resultados indicaram que o método USEPA 3051 A foi mais eficiente do que o 3050 na extração de Zn, Cu, Cd, Pb, e Ni. Além da maior capacidade de recuperação destes elementos, o método 3051 A requer menor tempo de digestão e menor consumo de ácidos. Resultados similares foram reportados por Chen e Ma (1998), que observaram que o 3051 A foi o melhor método alternativo ao 3050 para a recuperação de 15 EPTs (Ag, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se e Zn) em 40 amostras superficiais de solos da Flórida.

Baixas correlações entre os teores de EPTs extraídos por diferentes métodos são normalmente observadas e atribuídas, dentre outros fatores, à composição mineralógica dos solos e à natureza do elemento (CHEN e MA, 1998, 2001). Correlações positivas ($r > 0,7$, significativo a 5%) entre os métodos 3051 A e 3052 foram obtidas para a maioria dos EPTs avaliados (Tabela 17). Silva, Nascimento, Biondi (2013), obtiveram coeficientes de correlação superiores a 0,9 (significativos a 0,1%) para os teores de Cu, Zn, Pb, Ni, e Hg extraídos pelos métodos 3051 A e 3052 de solos pernambucanos.

TABELA 17. Coeficientes de correlação para as concentrações de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) extraídos de 30 amostras de solos do Estado de São Paulo pelos métodos 3051, 3051 A e 3052 da USEPA.

EPT	3051 x 3051 A	3051 x 3052	3051 A x 3052
Al	0,96	0,59	0,74
Ba	0,93	0,35	0,36
Cd	0,10	0,00	0,44
Co	0,62	0,72	0,84
Cr	0,88	0,93	0,88
Cu	0,99	0,99	0,99
Fe	0,58	0,46	0,95
Mn	0,73	0,66	0,95
Ni	0,10	0,17	0,10
V	0,96	0,98	0,94
Zn	0,92	0,94	0,94

Valores em **negrito** indicam coeficiente de correlação $r \geq 0,7$ (significativo a 5%)
Métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+HF.

A exatidão dos métodos USEPA SW 846 3051, 3051 A e 3052 na extração de EPTs das amostras de solo foi avaliada com relação aos resultados da amostra de solo certificada (NIST SRM 2709 San Joaquin) (TABELA 18).

Chen e Ma (1998) consideraram que percentuais de recuperação dos elementos com uma variação de $\pm 20\%$ (entre 80% e 120%) podem ser considerados satisfatórios quando comparados com amostras certificadas. Os teores de Cd, Co, Cu, Fe, Mn e Zn, extraídos pelo método 3051, assim como os teores de Cu, Mn e V, extraídos pelo método 3051 A, pertenceram à faixa de percentual de recuperação considerada adequada por Chen e Ma (1998), quando comparados com os teores totais do solo de referência do NIST SRM 2709 San Joaquin (TABELA 18). Paye et al. (2010) usaram a amostra de referência certificada SRM 2710-NIST (Montana Soil Highly®) na avaliação da qualidade do método 3052 em extrair teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Pb, Ti, V e Zn de solos do Estado do Espírito Santo. Os autores obtiveram taxas de recuperação de EPTs para o material de referência que variaram de 81 a 108%.

TABELA 18. Teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) na amostra de solo certificada NIST SRM San Joaquin 2709, extraídos por diferentes métodos USEPA SW 846.

Elementos	Métodos de extração USEPA série SW 846						Teores NIST SRM 2709 San Joaquin	
	3051		3051 A		3052		1 total	2 lixiviado
	Teor Recuperado	% Rec	Teor Recuperado	% Rec	Teor Recuperado	% Rec		
	mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	%
Al	36249 \pm 1129	48,33	38105 \pm 1623	50,81	81531 \pm 2168	108,71	75000 \pm 600	35
Ba	420,99 \pm 5,06	44,79	396,58 \pm 33,20	42,19	880,81 \pm 2,46	93,7	940 \pm 40	41
Cd	0,34 \pm 0,00	88,36	0,53 \pm 0,00	139,73	0,40 \pm 0,00	106,32	0,38 \pm 0,01	ND
Co	15,72 \pm 6,50	117,3	17,97 \pm 1,69	134,09	11,27 \pm 0,00	84,08	13,4 \pm 0,7	90
Cr	103,62 \pm 4,44	79,7	68,92 \pm 3,82	39,08	118,68 \pm 4,82	91,29	130 \pm 4	68
Cu	32,64 \pm 1,38	108,82	38,08 \pm 0,81	83,27	37,94 \pm 0,89	109,66	34,6 \pm 0,7	92
Fe	30058 \pm 534	85,88	25584 \pm 1532	73,1	28050 \pm 283	80,14	35000 \pm 1100	86
Mn	548,88 \pm 10,92	102,02	446,49 \pm 33,67	82,99	532,85 \pm 19,15	99,04	538 \pm 17	87
Ni	124,34 \pm 1,15	122,95	63,50 \pm 4,85	72,16	70,96 \pm 12,61	80,64	88 \pm 5	89
V	88,77 \pm 2,77	77,98	75,72 \pm 3,55	92,82	105,85 \pm 0,40	93,71	112 \pm 5	55
Zn	110,87 \pm 0,62	102,4	82,321 \pm 0,32	77,66	100,99 \pm 2,16	98,67	106 \pm 3	94

¹ equivalente à extração com método 3052;

² certificado NIST equivalente à extração com método 3050 B; métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+ HF

Quando comparados aos teores padrão dos lixiviados (BIONDI et al., 2011), os teores dos elementos extraídos pelos métodos 3051 e 3051 A foram considerados razoáveis porque pertenceram ao intervalo de recuperação, com exceção dos teores de Ni, extraídos pelo método 3051, e dos teores de Cd, Co, Cr, Fe e Zn, extraídos pelo 3051 A (TABELA 18). A não dissolução da cromita (FeCr_2O_4), mineral que responde por grande parte dos teores naturais de Cr no solo, pode interferir na extração do elemento pelos métodos 3051 e 3051 A (YAFA e FAMER, 2006; MARIN et al., 2008; ROJE, 2011), justificando parcialmente a baixa recuperação para Cr (TABELA 18). Usando o método 3051 A, Biondi et al. (2011) obtiveram recuperação adequada de teores de Co, Cu, Fe, Mn e Zn de 35 solos de referência do Estado de Pernambuco, pertencentes às 13 Ordens do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, comparando com os padrões de elementos lixiviados. Resultados semelhantes foram apresentados por Preston et al. (2014), após extração de Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, V e Zn de amostras superficiais (0-20 cm) de solos do Estado do Rio Grande do Norte (Argissolos, Latossolos, Cambissolos, Espodossolos, Luvisolos e Neossolos) pelo método 3051 A.

O método 3052 resultou em teores percentuais de recuperação dentro dos limites considerados aceitáveis para a amostra certificada (TABELA 18). Os resultados estiveram em consonância com aqueles obtidos por Chen e Ma (2001), que recuperaram 92% de Al, 82% de Fe, 89% de Ba, 66% de Cr, 113% de Cu e 82% de Zn pelo método de extração total com HF, em amostras de solos da Flórida, pertencentes às ordens dos Neossolos, Argissolos e Espodossolos. Teores de Ba recuperados pelo 3052 também foram compatíveis com a amostra certificada no presente trabalho. Roje (2011) recuperou apenas 71% de Ba com o mesmo método, aplicado em amostras de sedimentos de córregos.

A avaliação comparativa dos métodos 3051, 3051 A e 3052 na recuperação dos elementos da amostra certificada indicou que o 3052 extraiu teores considerados adequados para todos os EPTs em estudo (Tabela 18), demonstrando que pode ser

utilizado com segurança para a extração desses elementos. Entretanto, a metodologia analítica preconizada na legislação brasileira para a extração de substâncias inorgânicas de amostras de solos deve ser a USEPA 3050 ou USEPA 3051, incluindo suas atualizações. Na impossibilidade de uso do método 3052, é conveniente observar os altos coeficientes de correlação entre os métodos 3051 A e 3052 (Tabela 17) e satisfatória eficiência de recuperação de teores de EPTs pelo método 3051 A (Tabela 16). Neste estudo, o método 3051 A foi equivalente ao método 3052 para extrair os teores de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, V e Zn em solos do Estado de São Paulo. O método 3051 A, também conhecido por aqua régia invertida, tem sido recomendado para padronizar a abertura de amostras de solos para determinação de VRQs dos elementos constantes na Resolução CONAMA 420/2009 (PÉREZ et al., 2013). De acordo com Chen e Ma (1998) e com Silva, Nascimento, Biondi, (2013), o 3051 A é método mais adequado do que o 3050, que foi empregado pela CETESB (2001) na elaboração do relatório de valores orientadores. Sugere-se, portanto, o emprego do método 3051 A, em substituição ao método 3050, como uma medida de aprimoramento dos VRQs para solos do Estado de São Paulo.

6.4. Comparação dos VRQs para EPTs em solos

A partir da análise comparativa, notou-se disparidade entre os teores médios de EPTs extraídos de 30 solos representativos do Estado de São Paulo pelos três métodos da série USEPA SW 846 (3051, 3051 A e 3052) e os VRQs adotados pela CETESB, por outros Estados brasileiros e por outros países (TABELA 19). As discrepâncias são atribuídas às diferentes condições edafoclimáticas, incluindo dentro do próprio território brasileiro, aos métodos de extração e ao método estatístico de definição dos VRQs, a partir de diferentes quartis. Em 2009, o CONAMA, por meio da resolução 420/2009, estabeleceu que todos os Estados deveriam ter seus próprios VRQs, em virtude das diferenças regionais atribuídas ao clima e às várias formações

geológicas sobre as quais os solos brasileiros se desenvolveram. De fato, importantes variações foram observadas entre os VRQs de alguns Estados brasileiros. O mesmo ocorreu com diferentes Estados americanos, comparando com a média nacional (Tabela 19).

Valores de Ba (3051 A), de Cr (3051 e 3051 A) e de Zn (3051, 3051 A e 3052) foram semelhantes aos atualmente praticados pela CETESB no âmbito do Estado de São Paulo, enquanto os de Cd, Co, Cu e Ni foram maiores, independentemente do método de extração. Por outro lado, os valores de V, obtidos pelos três métodos, estiveram abaixo do preconizado pela CETESB (TABELA 19).

Considerando o método 3051 A como promissor para a extração de EPTs em solos do Estado de São Paulo, os teores de Ba, Co, Cr e Zn foram similares aos extraídos pela CETESB pelo método 3050. O método 3051 A resultou em VRQ de Cd, Cu e Ni respectivamente 2,4x, 1,7x e 4,7x maiores do que o praticado atualmente pela agência. Por outro lado, O VRQ de V foi 2,5x menor. Considerou-se que o uso de um conjunto mais amplo e representativo de solos, bem como a determinação dos teores de EPTS nos extratos por ICP OES, tenha causado estas alterações nos valores de VRQs para alguns EPTs.

TABELA 19. Teores médios de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em amostras de solos representativos do Estado de São Paulo e valores de referência de qualidade (VRQs) praticados pela CETESB, por alguns Estados brasileiros e por outras partes do mundo.

EPT	Estado de São Paulo				² Brasil								Mundo					
	Este estudo			¹ CETESB	BA	MG	MT/RO	PA	PE	RN	ES	PR	³ China	⁴ EUA				⁵ Holanda
	3051	3051 A	3052	3050	3050	3051 A	3051 A	3051 A	3051 A	3051 A	3052	*	3052	CA	FL	TX	EUA	3050
Al	27,587	42,865	27,118	ND	ND	ND	ND	7400	ND	ND	ND	ND	ND	75,633	9,944	41,958	52,660	ND
Ba	93,12	78,26	101,46	75	ND	93	ND	36	ND	43,99	ND	538	450	598	48	404	472,35	155
Cd	<LD	1,21	2,42	<0,5	ND	<0,4	<0,3	0,6	ND	0,07	<0,13	0,18	0,07	0,4	0,1	ND	0,4	0,8
Co	25,72	18,19	36,71	13	9	6,0	23,0	ND	3,54	10,59	10,21	23,84	ND	14	1,6	5,3	9,07	9,0
Cr	39,27	37,64	56,03	40	47	75	59,1	35,8	26,55	23,04	54,13	105	53,9	119,9	15,4	39,6	48,84	100
Cu	43,4	60,22	60,85	35	9	49	25,9	15,7	7,15	9,40	5,91	141,72	20	39	5,6	15	22,38	36
Fe	6,317	30,647	35,887	ND	ND	ND	ND	7,800	16,090	ND	ND	ND	ND	36,867	3,705	16,328	24,135	ND
Mn	176,16	525,99	623,37	ND	ND	ND	ND	226,5	155,55	ND	137,80	736,84	482	640	86	303	498,19	ND
Ni	<LD	60,9	49,48	13	18	21,5	3,2	5,2	6,00	14,01	9,17	34,16	23,4	48	8,5	12	18,63	35
V	135,67	110,92	192,86	275	ND	129	ND	ND	ND	19,44	ND	370,37	ND	118	11	52	73,13	42
Zn	66,42	67,57	62,92	60	33	46,5	9,3	21,0	22,52	17,98	29,87	75,26	67,7	113	12	39	58,13	140

¹CETESB (2014): percentil 75;

²Estados do Brasil: **BA**-Bahia (Carvalho et al., 2013): percentil 75; **PE**-Pernambuco (Biondi et al., 2011): percentil 75; **RN**-Rio Grande do Norte (Preston et al., 2014): percentil 75; **ES**-Espírito Santo (Paye et al., 2010): percentil 75; **PR**-Paraná (Mineropar, 2005) – HF+HNO₃+HClO₄+água régia (Cd, Co, Cu, Ni e Zn) e fluorescência de raios-X (RFX) (Al, Ba, Cr, Fe, Mn e V), percentil 75; **MG**-Minas Gerais: Deliberação Normativa Nº 166 do COPAM (Conselho Estadual de Política Ambiental) (COPAM, 2011), percentil 75; **PA**-Pará: método 3051 A, percentil 90; **MT/RO**-Mato Grosso/Roraima: método 3051 A, percentil 90;

³Chen et al. (1991);

⁴EUA (U.S.EPA, 2003): Eco-Soil Screening Levels (Eco-SSL); **CA**-Califórnia; **FL**-Flórida; **TX**-Texas;

⁵Crommentuijn et al. (1997): percentil 90; considerando solo padrão com 25% de argila e 10% de matéria orgânica; métodos USEPA SW 846: 3050- HNO₃+ H₂O₂+HCl; 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+HF; ND – não determinado; LD – limite de detecção.

6.5. Valores anômalos

A norma 420/09 do CONAMA estipula, no item 4 do Anexo I, que valores anômalos devem ser desconsiderados na definição de VRQs. Embora o software empregado na construção dos gráficos boxplot diferencie valores influentes (*) e outliers (O), ambos foram considerados anômalos e excluídos do universo amostral de definição dos VRQs. Gráficos boxplot, contendo valores extremos, outliers, mediana e intervalo sem outliers dos teores de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn, para quatro conjuntos de solos, estão nas Figura 9-19.

FIGURA 9. Gráfico “*box plot*” dos teores de alumínio (Al), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

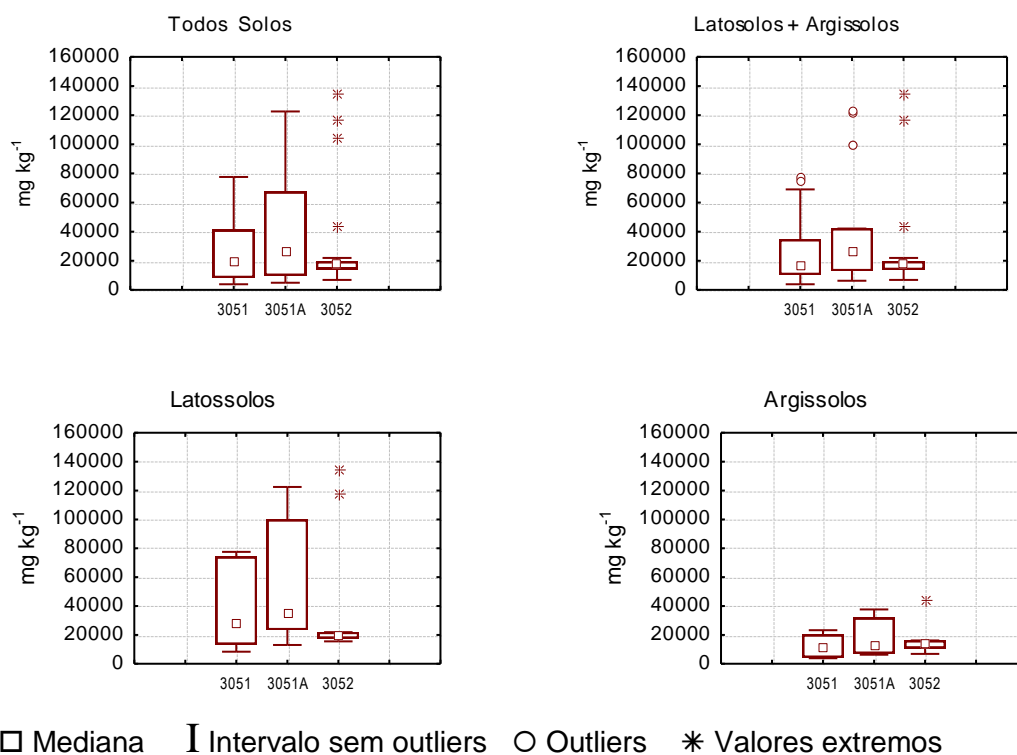


FIGURA 10. Gráfico “*box plot*” dos teores de bário (Ba), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

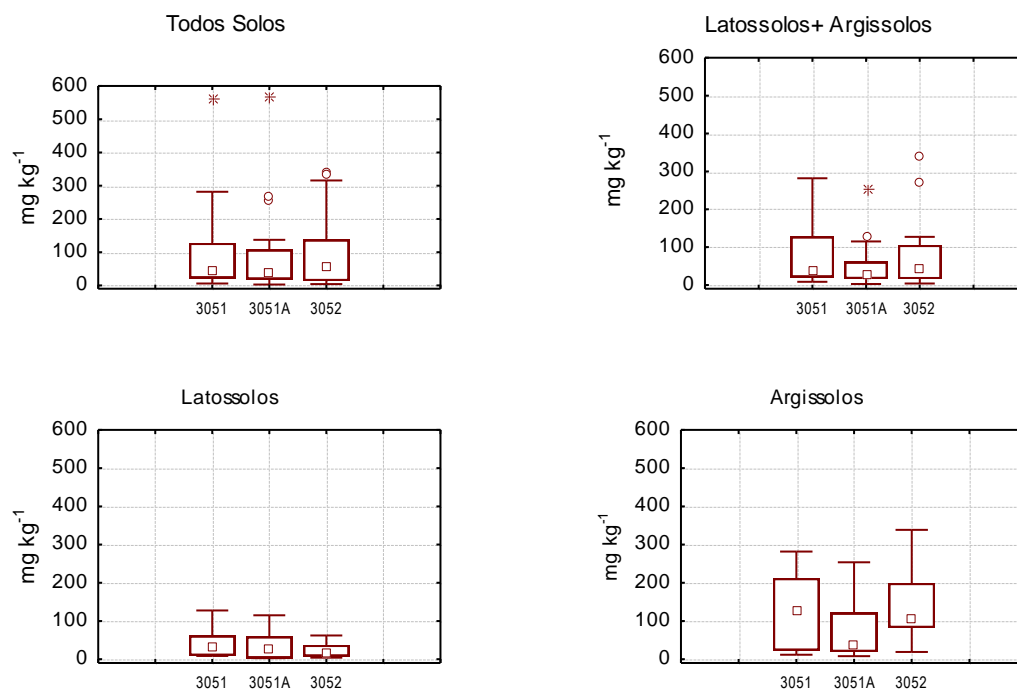


FIGURA 11. Gráfico “*box plot*” dos teores de cádmio (Cd), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

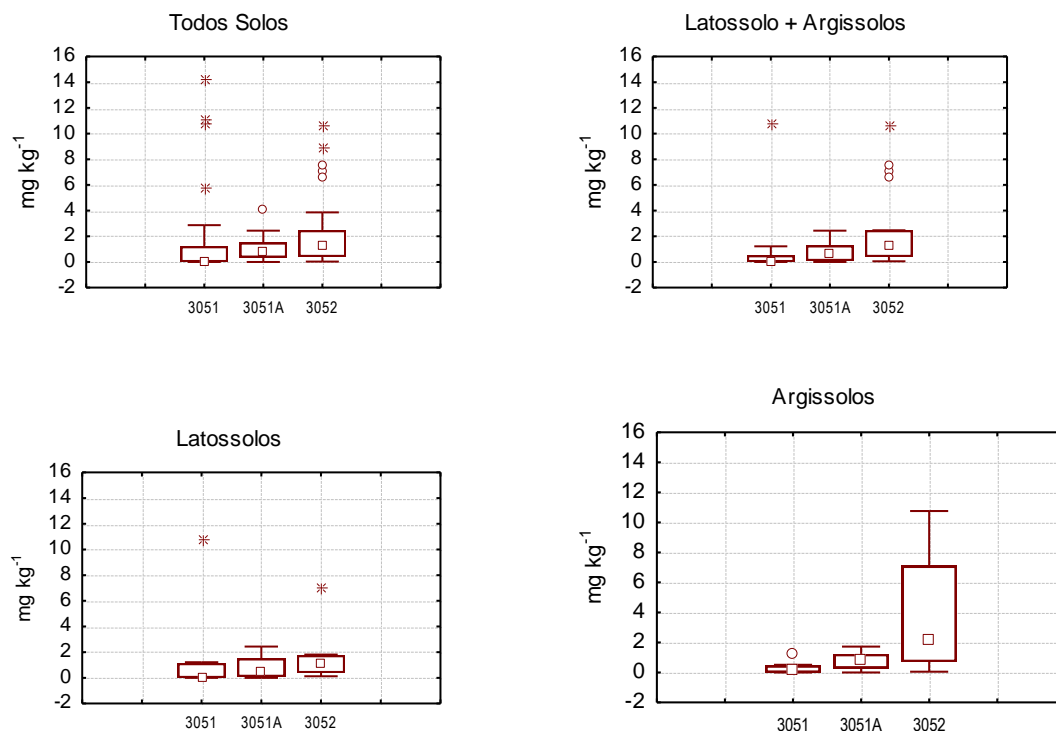


FIGURA 12. Gráfico “*box plot*” dos teores de cobalto (Co), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

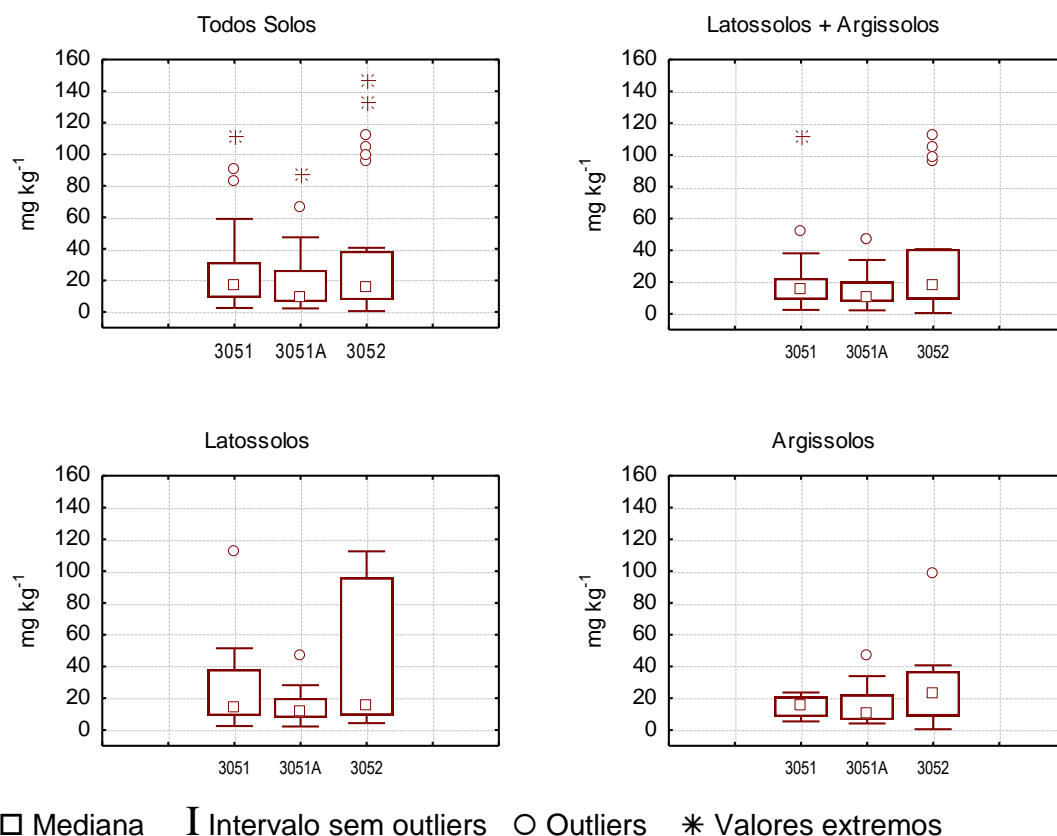


FIGURA 13. Gráfico “*box plot*” dos teores de cromo (Cr), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

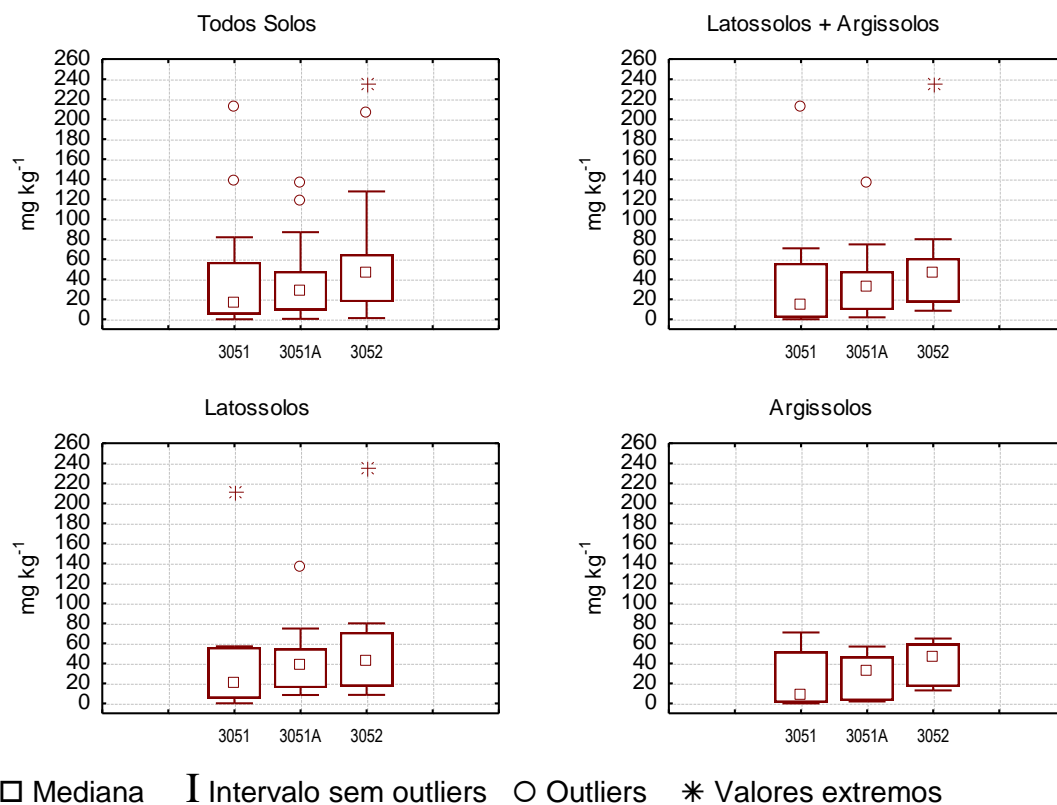


FIGURA 14. Gráfico “*box plot*” dos teores de cobre (Cu), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

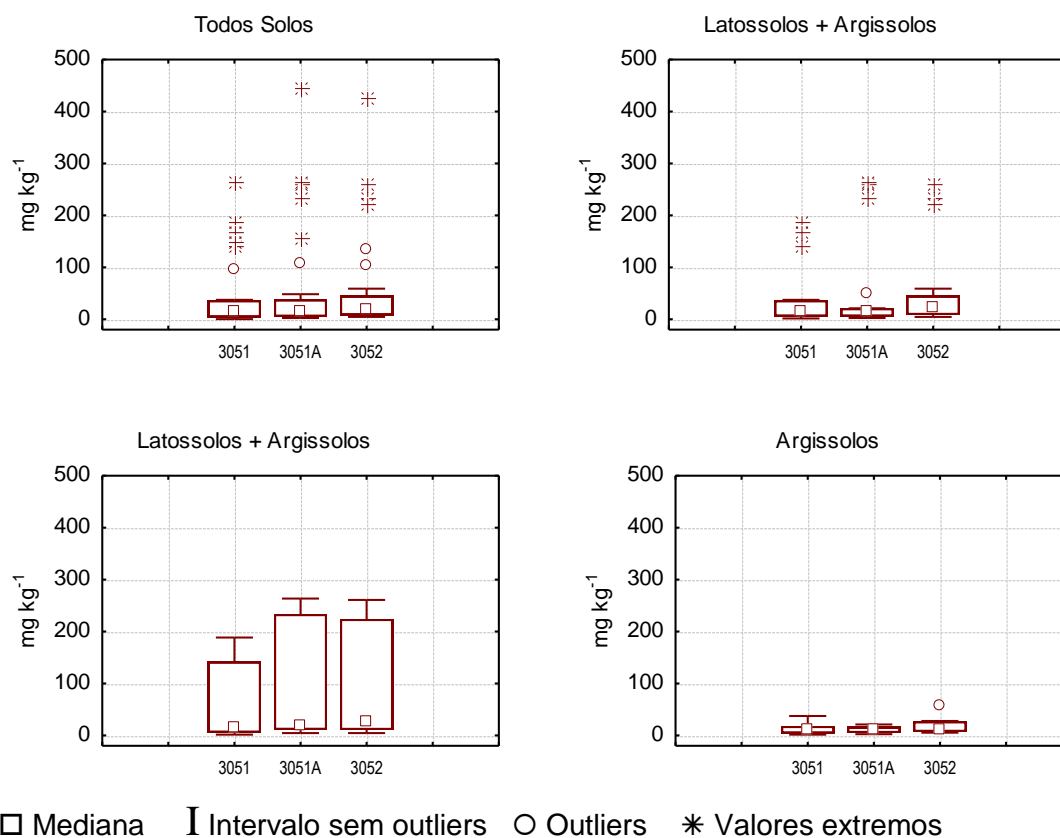


FIGURA 15. Gráfico “*box plot*” dos teores de ferro (Fe), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado

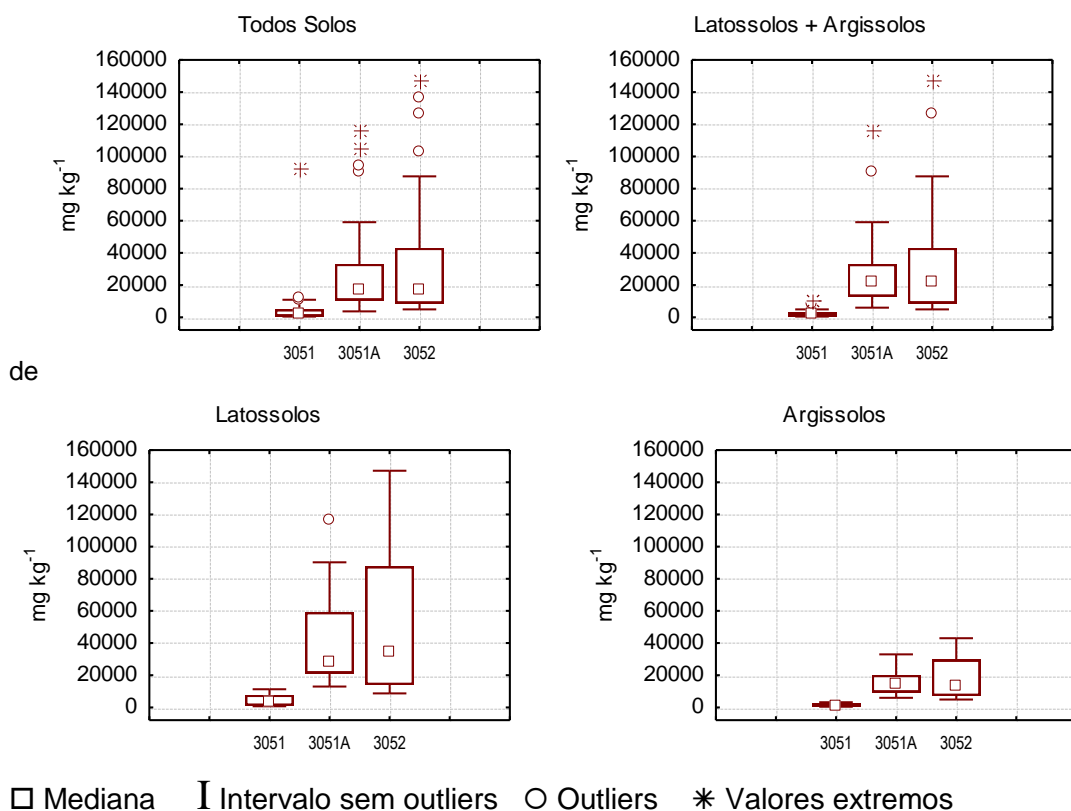


FIGURA 16. Gráfico “*box plot*” dos teores de manganês (Mn), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

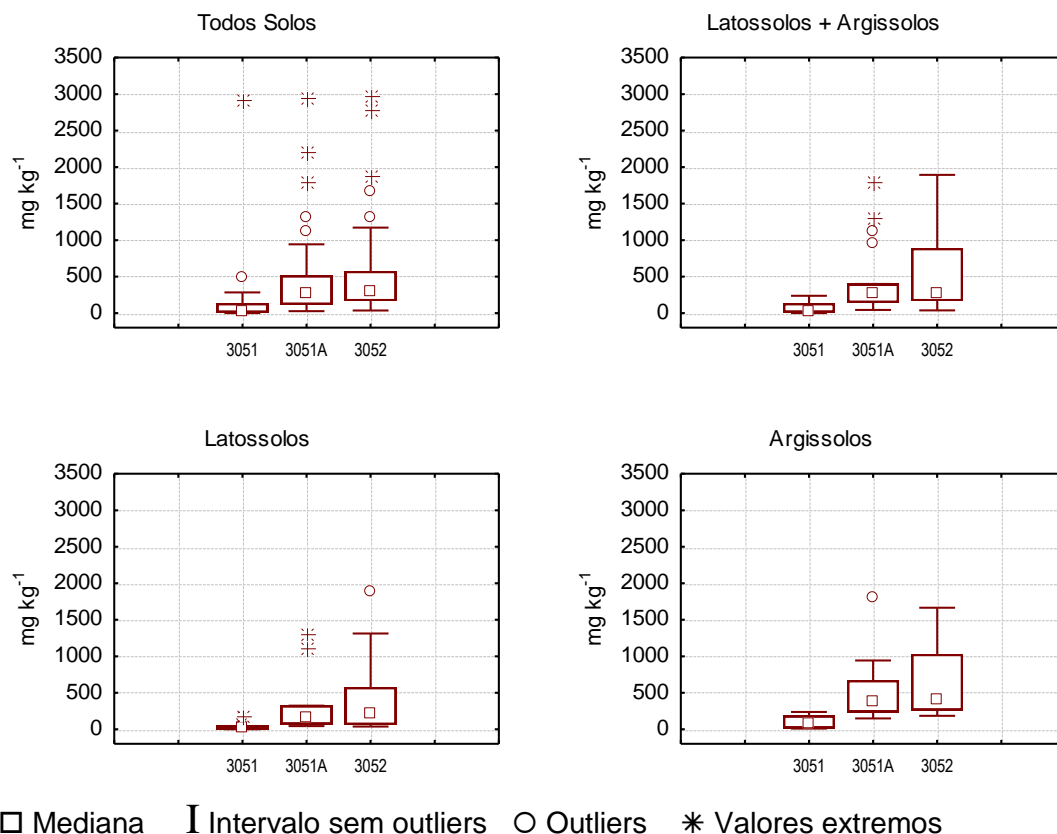


FIGURA 17. Gráfico “*box plot*” dos teores de níquel (Ni), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

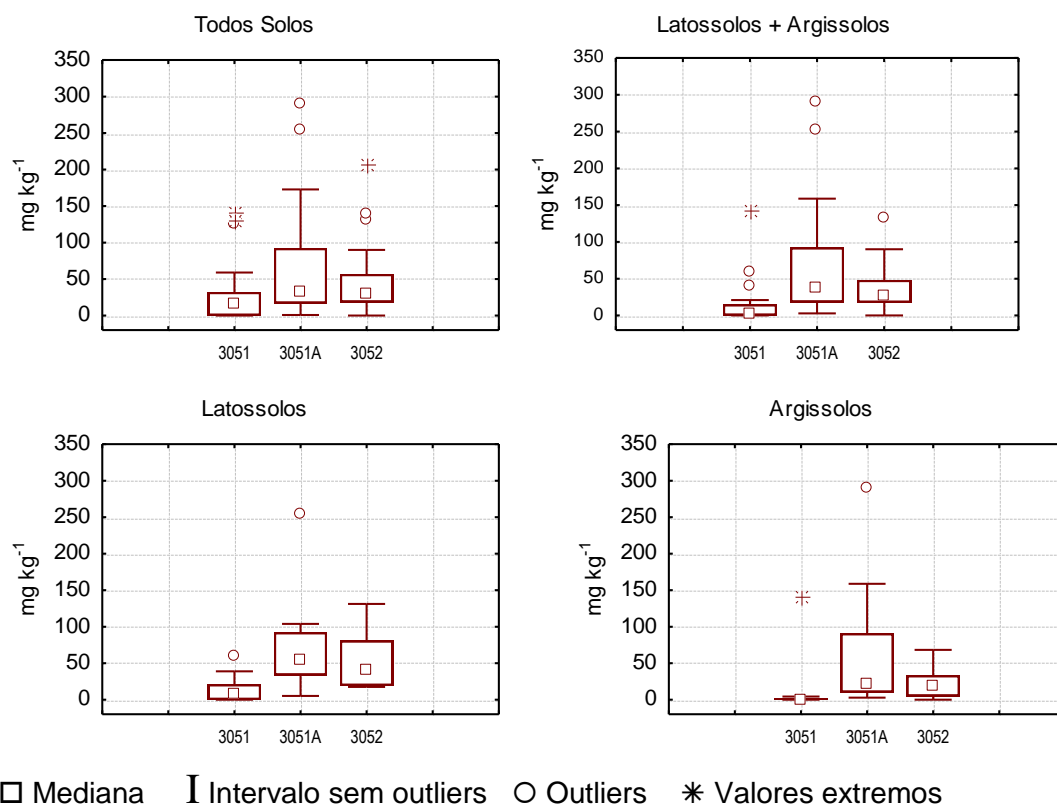


FIGURA 18. Gráfico “*box plot*” dos teores de vanádio (V), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

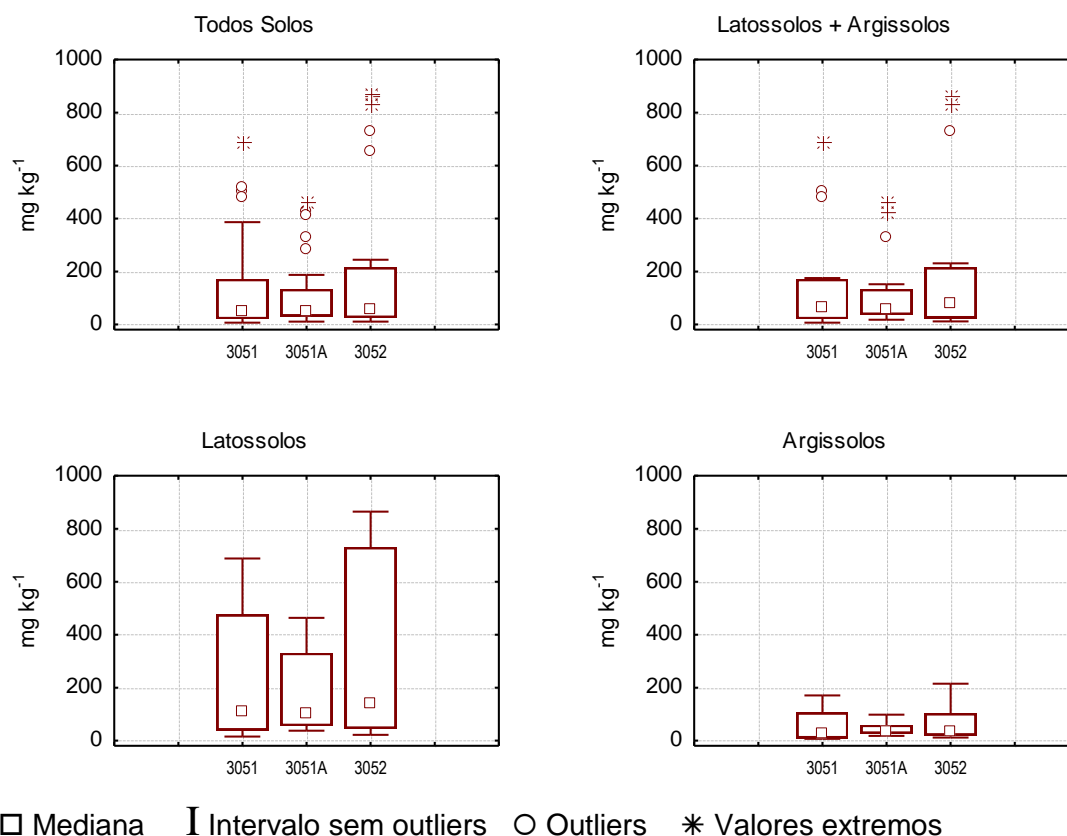
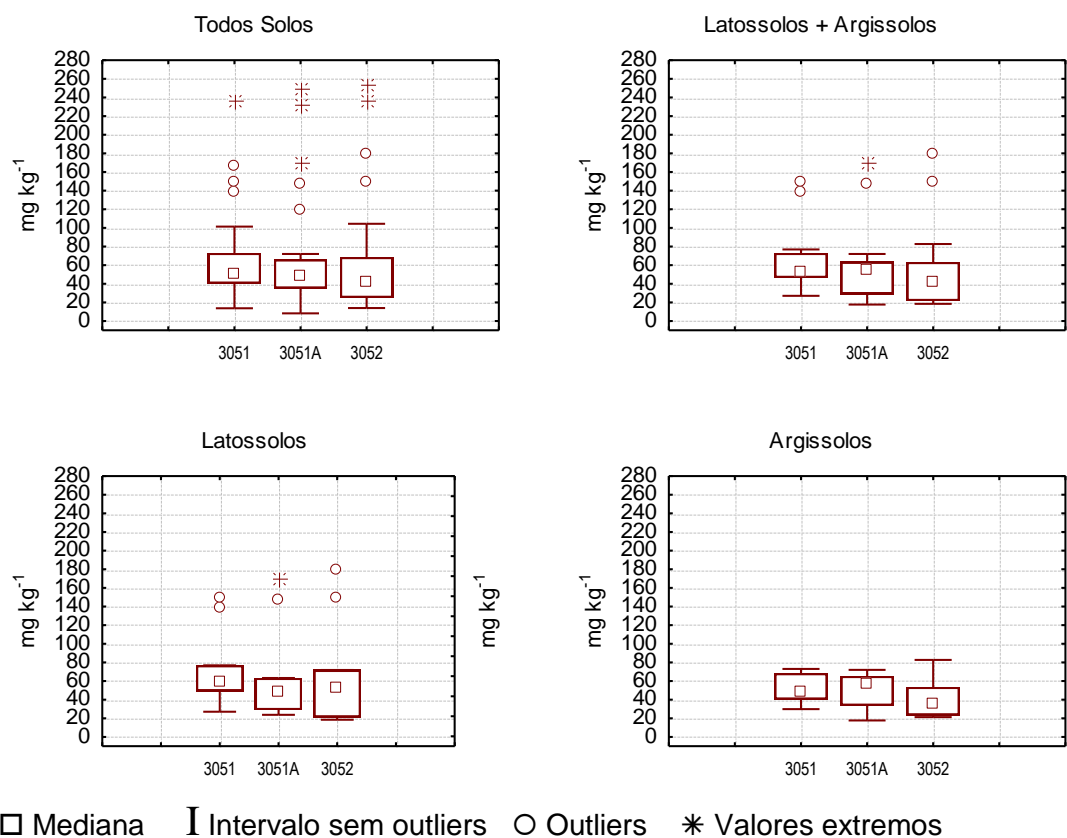


FIGURA 19. Gráfico “*box plot*” dos teores de zinco (Zn), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.



Para os dois conjuntos mais numerosos de solos ($n = 30$ e $n = 18$), o método 3052 resultou em maior número de valores considerados anômalos. A restrição do conjunto de solos, utilizando apenas amostras das Ordens dos Latossolos e dos Argissolos, diminuiu a ocorrência de valores anômalos. Os valores anômalos estiveram relacionados a amostras pertencentes a Ordens de menor representatividade no Estado de São Paulo (Tabela 20).

Considerando o 3051 A como método a ser recomendado para a extração de EPTs no Estado de São Paulo, observou-se o expressivo decréscimo da frequência de valores anômalos de teores de EPTs a partir da consideração de grupos mais homogêneos de solos com relação à classificação pedológica.

TABELA 20. Frequência de valores anômalos de teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

EPT	*Todos os solos			Latossolos+Argissolos			Latossolos			Argissolos			Total
	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	3051	3051 A	3052	
Al	0	0	4	2	3	3	0	0	2	0	0	1	15
Ba	1	3	2	0	2	2	0	0	0	0	0	0	10
Cd	4	1	5	1	0	4	1	0	1	1	0	0	18
Co	3	2	6	2	1	4	1	1	0	0	1	1	22
Cr	2	2	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0	12
Cu	7	6	6	4	3	4	0	0	0	0	0	1	31
Fe	3	4	4	2	2	2	0	1	0	0	0	0	18
Mn	2	5	5	0	4	0	2	2	1	0	1	0	22
Ni	3	2	3	3	2	1	1	1	0	1	1	0	18
V	4	5	5	3	3	3	0	0	0	0	0	0	23
Zn	4	5	4	2	2	2	2	2	2	0	0	0	25
Total	33	35	46	20	24	26	8	8	7	2	3	3	

*Conforme TABELA 3;

Métodos USEPA SW 846: 3051 - HNO₃; 3051 A - HNO₃+HCl; 3052 - HNO₃+HCl+HF.

A frequência de valores anômalos dependeu da natureza do EPT, ocorrendo conforme a seguinte sequência: Cu>Zn>V>Mn=Co>Ni=Fe=Cd>Al>Cr>Ba (Tabela 20). A distribuição dos teores de Cu, Zn e V na camada superficial dos solos do Estado de São Paulo foi mais heterogênea. Preston et al. (2014) atribuíram a ocorrência de

muitos valores anômalos de Ba, Cr, Fe, Sb e Zn à distribuição pouco homogênea desses elementos na camada superficial de solos do Rio Grande do Norte.

6.6. Teste de normalidade de distribuição (*Shapiro-Wilk*)

O teste de normalidade de *Shapiro-Wilk* indicou que houve alteração na distribuição dos VRQs com relação aos métodos, ao agrupamento de solos e a presença de valores anômalos (Tabela 37 – ANEXO).

Considerando o conjunto de 30 solos (Tabela 4), a distribuição dos VRQs foi normal em poucos casos e somente com a exclusão dos valores influentes, houve normalidade de distribuição dos teores de Al (3052), Cd (3051 A e 3052), Cr (3052) e Zn (3051 e 3051 A).

Foi observado aumento nos casos de distribuição normal com o agrupamento mais restritivo dos solos em Latossolos+Argissolos, Latossolos e Argissolos.

Para o grupo dos Latossolos+Argissolos, foi mantida a tendência de distribuição normal somente após a exclusão dos valores influentes. Para este conjunto mais restrito de 18 solos, houve distribuição normal dos valores de Al (3052), Cd (3051 A), Co (3051, 3051 A e 3052), Cr (3051 A e 3052), Cu (3051), Mn (3051 A) e Zn (3051, 3051 A e 3052).

Observou-se aumento do número de casos de distribuição normal considerando o grupo de 10 Latossolos, sendo a maioria após a exclusão dos valores influentes. Houve distribuição normal dos valores de Al (3052), Ba (3051, 3051 A e 3052), Cd (3051 A e 3052), Co (3051 e 3051 A), Cr (3051, 3051 A e 3052), Fe (3051 A), Mn (3051 e 3051 A), Ni (3051 A) e Zn (3051, 3051 A e 3052).

A maior frequência de casos de distribuição normal dos VRQs foi observada no grupo de 8 Argissolos, mesmo sem a exclusão dos valores influentes. Todos os EPTs apresentaram distribuição normal de seus teores, extraídos, na maioria, por mais de

um método. Os teores de Ni apresentaram distribuição normal somente para o método 3052 e sem a exclusão dos valores influentes. Os teores de V apresentaram distribuição normal apenas quando extraídos dos Argissolos, pelos métodos 3051 ou 3051 A, mantendo ou excluindo os valores influentes.

6.7. Teores de EPTs nos percentis 75 e 90

A resolução do Conama nº 420/2009 preconiza que os VRQs podem ser estabelecidos a partir dos percentis 75 ou 90 do universo amostral, excluídos previamente os valores anômalos.

O objetivo de selecionar o percentil é definir o limiar que discrimina valores aceitos como background (valores naturais, sem influência antrópica ou com influência antrópica desprezível ou insignificante) e valores suspeitos de estarem influenciados em relação à sua condição natural. Na distribuição dos resultados analíticos de amostras de solo, os valores inquestionavelmente naturais são aqueles abaixo do percentil adotado. As Tabelas 21-24 contêm medidas de tendência central e de posição, assim como os teores de EPTs nos percentis 75 e 90, após a exclusão de valores anômalos, para quatro conjuntos distintos de solos, extraídos por três métodos de digestão ácida.

Independentemente do método empregado, do grupo de solos e do EPT, os teores do percentil 90 foram superiores aos do percentil 75. Isso indica que o intervalo mais amplo do P90 contém valores que seriam considerados anômalos no percentil 75, mesmo após a exclusão prévia dos valores influentes.

TABELA 21. Medidas de tendência central e de posição e distribuição de teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por três métodos de digestão ácida de amostras de 30 solos do Estado de São Paulo, nos percentis 75 e 90.

EPT	Método	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	P 75	P 90
				mg kg ⁻¹			
Al	3051	27587	19670	77566	3890	39508	69535
	3051 A	42865	26849	122535	4909	66703	99825
	3052	16572	17308	21948	9390	18608	19463
Ba	3051	76,61	38,72	281,81	0,52	113,12	173,54
	3051 A	46,50	30,74	137,28	2,71	68,15	113,41
	3052	84,78	44,11	315,68	3,94	111,34	272,18
Cd	3051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	1,09	1,07	2,43	0,08	1,53	1,78
	3052	1,16	1,10	2,89	0,03	1,81	2,14
Co	3051	18,06	14,63	59,00	2,50	22,24	35,01
	3051 A	14,01	9,12	47,34	2,17	15,85	29,89
	3052	17,05	13,41	40,68	0,50	27,48	38,25
Cr	3051	28,84	16,85	81,92	0,05	55,14	67,81
	3051 A	31,23	27,87	87,07	0,38	46,66	62,21
	3052	44,24	43,18	127,76	1,10	61,13	73,67
Cu	3051	12,19	9,08	37,47	0,38	18,76	27,89
	3051 A	14,11	11,13	48,46	2,56	20,30	32,35
	3052	18,51	12,07	59,05	4,61	26,30	39,45
Fe	3051	2993	1510	11294	422	3434	8479
	3051 A	19762	15017	59093	3631	24836	39278
	3052	21680	14017	87640	4880	30116	46137
Mn	3051	66,56	26,33	283,51	0,39	102,50	194,03
	3051 A	255,38	206,43	941,59	26,98	332,69	479,65
	3052	286,89	256,20	887,76	36,45	382,12	555,05
Ni	3051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	45,85	24,47	172,85	0,80	56,74	112,55
	3052	35,77	30,08	89,94	9,66	44,54	65,31
V	3051	72,72	42,96	386,09	6,71	86,47	172,67
	3051 A	56,48	42,01	186,93	10,32	65,94	118,52
	3052	73,54	47,36	244,24	10,37	94,55	199,37
Zn	3051	50,09	46,43	101,33	13,66	61,35	74,36
	3051 A	44,23	41,58	72,03	8,24	61,39	65,05
	3052	41,11	33,60	104,36	13,90	56,05	70,22

ND: não determinado 3051: HNO₃ 3051 A: HNO₃+HCl 3052 : HNO₃+HCl+ HF

TABELA 22. Medidas de tendência central e de posição e distribuição de teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por três métodos de digestão ácida de amostras de 10 Latossolos e de 8 Argissolos do Estado de São Paulo, nos percentis 75 e 90.

EPT	Método	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	P 75	P 90
				mg kg ⁻¹			
Al	3051	21669	14247	75971	3890	22517	51811
	3051 A	31191	24965	99812	6312	37154	70810
	3052	16452	16845	21948	9390	18758	19508
Ba	3051	79,34	36,64	281,81	0,52	123,94	187,00
	3051 A	37,21	22,57	114,97	2,71	52,18	86,62
	3052	47,06	30,21	127,05	3,94	78,67	105,78
Cd	3051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	1,04	1,02	2,43	0,08	1,45	1,67
	3052	1,09	0,72	2,47	0,05	1,79	1,99
Co	3051	14,62	12,64	38,09	2,50	19,93	22,96
	3051 A	12,05	9,12	33,88	2,17	14,07	24,10
	3052	16,81	14,37	40,68	0,50	24,27	33,36
Cr	3051	26,96	15,62	70,86	0,05	51,47	61,98
	3051 A	31,37	28,72	74,82	1,92	47,41	55,50
	3052	39,22	43,83	79,96	8,42	57,93	67,23
Cu	3051	12,82	9,62	37,47	1,65	18,12	29,55
	3051 A	14,10	11,44	48,46	2,56	19,93	20,99
	3052	19,88	16,39	59,05	4,61	26,68	38,29
Fe	3051	2156	1312	7690	422	2805	4028
	3051 A	22525	18827	59093	5969	26389	41335
	3052	25092	16356	87640	4880	33603	46137
Mn	3051	69,11	29,48	236,36	0,39	123,46	194,03
	3051 A	261,97	219,40	941,59	43,54	342,13	388,92
	3052	559,07	279,23	1892,92	37,31	809,25	1417,69
Ni	3051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	41,11	21,66	158,78	2,74	47,66	98,05
	3052	37,06	26,31	89,94	9,66	45,74	75,86
V	3051	65,15	39,48	174,95	6,71	105,03	155,00
	3051 A	60,44	51,53	151,58	17,58	67,91	118,52
	3052	80,03	47,36	230,57	11,30	102,23	199,37
Zn	3051	53,85	49,96	76,91	27,06	67,37	74,36
	3051 A	45,92	46,84	72,03	17,75	62,06	65,33
	3052	40,92	36,14	82,69	18,42	59,77	67,56

ND: não determinado 3051: HNO₃ 3051 A: HNO₃+HCl 3052 : HNO₃+HCl+ HF

TABELA 23. Medidas de tendência central e de posição e distribuição de teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por três métodos de digestão ácida de amostras de 10 Latossolos do Estado de São Paulo, nos percentis 75 e 90.

EPT	Método	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	P 75	P 90
				mg kg ⁻¹			
Al	3051	40044	28002	77566	8353	72860	76130
	3051 A	59701	34582	122535	13026	99737	121736
	3052	18620	18683	21948	15527	19470	20258
Ba	3051	41,39	33,05	127,55	0,52	55,39	84,62
	3051 A	36,27	28,65	114,97	2,71	55,79	66,27
	3052	23,08	17,23	62,06	3,94	33,63	48,56
Cd	3051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	1,05	0,94	2,43	0,08	1,52	1,83
	3052	1,13	0,72	2,03	0,34	1,81	1,95
Co	3051	18,54	10,66	51,45	2,50	22,11	40,76
	3051 A	12,49	9,17	28,18	2,17	14,46	21,65
	3052	41,09	14,65	112,45	4,33	80,29	105,55
Cr	3051	23,69	15,62	57,01	0,05	46,93	56,20
	3051 A	34,83	28,72	74,82	8,32	47,87	58,66
	3052	38,13	36,61	79,96	8,42	50,65	72,77
Cu	3051	58,84	16,67	188,49	1,67	115,41	169,80
	3051 A	88,51	19,93	263,52	4,62	187,29	261,92
	3052	85,90	24,68	260,89	4,61	179,52	235,91
Fe	3051	4395	2655	11294	701	6986	10880
	3051 A	36121	25255	90239	12944	49696	65322
	3052	52707	34808	147168	8653	78046	127991
Mn	3051	16,48	12,37	44,50	0,39	24,63	40,78
	3051 A	154,12	126,18	323,24	43,54	215,67	294,57
	3052	328,90	166,44	1312,14	37,31	357,15	721,41
Ni	3051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	46,26	39,49	103,82	5,18	68,74	94,60
	3052	50,36	39,16	131,16	17,51	72,73	94,06
V	3051	217,64	105,85	687,63	15,32	400,09	519,01
	3051 A	176,39	101,12	463,16	37,50	285,56	428,03
	3052	308,33	135,39	864,40	21,36	604,86	834,34
Zn	3051	55,63	53,36	76,91	27,06	66,14	76,13
	3051 A	41,59	37,11	63,31	23,79	58,23	61,96
	3052	40,94	37,97	71,85	18,42	59,77	65,47

ND: não determinado 3051: HNO₃ 3051 A: HNO₃+HCl 3052 : HNO₃+HCl+ HF

TABELA 24. Medidas de tendência central e de posição e distribuição de teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por três métodos de digestão ácida de amostras de 10 Latossolos e de 8 Argissolos do Estado de São Paulo, nos percentis 75 e 90.

EPT	Método	Média	Mediana	Máximo	Mínimo	P 75	P 90
		mg kg ⁻¹					
Al	3051	12247	10947	23266	3890	19017	22567
	3051 A	18280	12190	37664	6312	29228	37188
	3052	12605	13617	16182	6870	14976	16107
Ba	3051	126,77	125,59	281,81	11,77	180,81	276,13
	3051 A	77,08	36,66	253,62	7,90	116,86	167,30
	3052	141,42	105,78	338,46	19,03	162,96	291,03
Cd	3051,00	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	1,04	1,02	1,72	0,56	1,23	1,49
	3052,00	3,08	1,51	10,76	0,05	3,76	8,56
Co	3051	14,81	15,61	23,55	5,37	19,99	22,72
	3051 A	11,50	9,06	33,88	4,10	10,34	19,84
	3052	19,65	20,19	40,68	0,50	29,32	33,16
Cr	3051	31,87	24,18	70,86	1,73	58,45	68,08
	3051 A	27,48	31,17	56,81	1,92	46,26	50,23
	3052	40,45	46,70	64,73	12,94	58,66	62,01
Cu	3051	12,74	9,09	37,47	1,65	17,80	24,37
	3051 A	10,66	9,51	21,23	2,56	14,16	20,80
	3052	14,07	8,58	28,02	5,29	21,16	26,76
Fe	3051	1583	1248	3182	422	2569	3101
	3051 A	15694	13898	32975	5969	18155	26398
	3052	18429	12936	43010	4880	28427	35117
Mn	3051	98,92	72,47	236,36	10,07	159,21	235,59
	3051 A	385,22	361,02	941,59	149,19	386,31	616,23
	3052	651,27	390,35	1663,99	184,31	958,62	1319,05
Ni	3051	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3051 A	34,50	20,14	158,78	2,74	21,66	77,16
	3052	30,57	26,26	68,27	9,66	36,67	54,20
V	3051	57,99	28,73	170,40	6,71	96,50	136,57
	3051 A	45,03	36,62	97,73	17,58	55,14	75,48
	3052	67,77	35,71	214,71	11,30	98,39	141,34
Zn	3051	52,06	48,16	72,94	29,88	67,37	71,28
	3051 A	50,26	57,24	72,03	17,75	64,45	68,56
	3052	40,89	34,76	82,69	21,18	48,71	69,10

ND: não determinado 3051: HNO₃ 3051 A: HNO₃+HCl 3052 : HNO₃+HCl+ HF

6.8. Análise crítica e proposta de novos VRQs para solos do Estado de São Paulo

A Tabela 25 representa uma compilação das Tabelas 21-24, considerando os teores de EPTs extraídos pelo método 3051 A, protocolo de digestão ácida com potencial para aprimorar os VRQs para solos do Estado de São Paulo. A Tabela 25 também contém a proposta de novos VRQs para 11 EPTs, indicando a variação dos valores conforme o percentil e de acordo com diferentes conjuntos de solos.

TABELA 25. Valores de referência de qualidade (VRQs) para elementos potencialmente tóxicos (EPTs), a partir dos percentis 75 e 90, extraídos pelo método USEPA 3051 A de amostras superficiais (0-20 cm) de solos sem interferência antropogênica do Estado de São Paulo.

¹Conjunto de solos	Percentil	VRQ										
		Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----												
Todos os solos (n = 30)	P75	66.700	68	1,53	16	47	20	24.830	333	57	66	61
	P90	99.820	113	1,78	30	62	32	39.280	480	113	119	65
	P90/P75	1,5	1,7	1,2	1,9	1,3	1,6	1,6	1,4	2,0	1,8	1,1
Latosolos+Argissolos (n = 18)	P75	37.150	52	1,45	14	47	20	26.390	342	48	68	62
	P90	70.810	87	1,67	24	56	21	41.330	389	98	119	65
	P90/P75	1,9	1,7	1,2	1,7	1,2	1,1	1,6	1,1	2,0	1,8	1,0
Latosolos (n = 10)	P75	99.740	56	1,52	14	48	187	49.700	216	69	286	58
	P90	121.740	66	1,83	22	59	262	65.320	295	95	428	62
	P90/P75	1,2	1,2	1,2	1,6	1,2	1,4	1,3	1,4	1,4	1,5	1,1
Argissolos (n = 8)	P75	29.230	117	1,23	10	46	14	18.150	386	22	55	64
	P90	37.190	167	1,49	20	50	21	26.400	616	77	75	69
	P90/P75	1,3	1,4	1,2	2,0	1,1	1,5	1,5	1,6	3,5	1,4	1,1
²CETESB	P75	ND	75	<0,5	13	40	35	ND	ND	13	275	60

¹Conforme TABELA 3;

²CETESB (2014): valores atualmente em uso conforme o "Relatório de valores orientadores para solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo".

Foram propostos VRQs de Al, Fe e Mn, inexistentes no relatório da CETESB. A maioria dos trabalhos sobre teores totais de EPTs em solos não analisaram ou disponibilizaram resultados de Al, Fe e Mn, por serem elementos considerados majoritários e abundantes na litosfera (CARVALHO, VILAS BOAS, FÁDIGAS, 2013) (Tabela 19). Além disso, muitas agências ambientais ou não consideram esses elementos (Al, Fe e Mn) como potencialmente tóxicos ou têm dificuldade em estabelecer seus valores de referência de qualidade (VRQ).

Considerando o conjunto completo de solos ($n = 30$), os VRQs de Ba, Co, Cr e Zn, do percentil 75, e os Cu, do percentil 90, foram semelhantes aos atualmente praticados pela CETESB (2014). Para ambos os percentis, os VRQs de Cd foram mais do que 3x maiores do que os da CETESB. Os VRQs de Ni foram 4x maiores, no percentil 75, e 8x maiores, no percentil 90, quando comparados ao da CETESB. Independentemente do percentil, e até mesmo do grupo de solos, VRQs de Zn não diferiram do da CETESB. Os VRQs de V (P75 e P90) foram bem inferiores ao da CETESB. O conjunto dos Latossolos apresentou altos VRQs de V, sendo que no percentil 75 o valor foi muito semelhante ao da CETESB. VRQs de Cu também foram muito superiores ao da CETESB. O conjunto dos Argissolos apresentou altos VRQs de Ba, nos dois percentis, e mais baixos de Co e de Ni. Os VRQs de Cd variaram pouco entre os conjuntos de solos (TABELA 25).

6.8.1. Conjunto de solos

O grupo de trabalho (GT) da Câmara Técnica do CONAMA concluiu, em seminário técnico em 2007, que a derivação dos VRQs seja feita separadamente, em conformidade com o tipo de solo, e de forma diferente ao realizado pela CETESB (2001) (MELO JUNIOR, 2008).

Solos pertencentes às Ordens dos Latossolos e dos Argissolos cobrem cerca de 80% do Estado de São Paulo. A CETESB (2001) incluiu três Latossolos e dois Argissolos no conjunto de 13 solos coletados para a geração dos valores orientadores para a qualidade dos solos no Estado de São Paulo, o que representou 39% do total de amostras. Paye et al. (2010), Biondi et al. (2011) e Preston et al. (2014), em estudos para a determinação de valores de referência de qualidade para EPTs nos Estados do Espírito Santo, de Pernambuco e do Rio Grande do Norte, utilizaram, respectivamente, 23 Latossolos e 14 Argissolos, três Latossolos e 11 Argissolos, e 13

Latossolos e 23 Argissolos, representando 66%, 40% e 35% do universo amostral de solos. Para determinar a concentração natural de metais pesados em solos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras, Carvalho; Vilas Boas; Fadigas (2013) analisaram 141 amostras de Latossolos.

Neste estudo, foram coletadas amostras de 10 Latossolos e de oito Argissolos (TABELA 3), que representaram 60% do conjunto total de 30 solos. O efeito da segregação do conjunto total de solos em grupos menores relativos às Ordens dos Latossolos e dos Argissolos, detectado inicialmente na análise de variância (TABELA 13), repercutiu em todas as etapas de avaliação dos resultados: a) implicou na alteração da eficiência dos métodos SW USEPA 846, conforme atestado pelo teste de Tukey (TABELA 14); b) influenciou na detecção de valores anômalos por gráficos boxplot (FIGURAS 9-19) e na frequência de ocorrência dos valores anômalos (TABELA 20); c) provocou mudanças nos valores considerados pelos percentis 75 e 90 (TABELAS 21-24); d) implicou em diferentes VRQs (TABELA 25). A subdivisão de solos em grupos mais homogêneos pareceu conveniente, mas destaca-se que o critério de agrupamento por Ordens de solos pode não refletir adequadamente o comportamento geoquímico de EPTs, que normalmente não obedece aos critérios pedogenéticos de gênese e de classificação (FADIGAS et al., 2006; PAYE et al., 2010; MELLO e ABRAHÃO, 2013). Sugere-se que a derivação de VRQs considere grupos homogêneos de solos baseados no tipo de material de origem ou na análise estatística mais rebuscada, pelo emprego de ferramentas tais como a análise discriminante (FADIGAS et al., 2006) ou a análise de componentes principais (SOARES, 2004), de forma a agrupar solos com atributos químicos, físicos e mineralógicos semelhantes.

A comparação entre os VRQs de diferentes conjuntos de solos contribuiu para a melhor compreensão dos resultados e forneceu subsídios para definir se a melhor indicação de VRQs deve considerar um valor único ou valores específicos para grupos específicos de solos (TABELA 25).

A partir dos resultados deste estudo, observou-se que os VRQs para EPTs podem ser alterados conforme o predomínio de determinada Ordem de solos no universo amostral considerado. Entretanto, para as condições edafoclimáticas do Estado de São Paulo, em que há predomínio de solos que pertencem às Ordens dos Latossolos e dos Argissolos, os resultados médios obtidos para análise simultânea de Latossolos e Argissolos, excetuando-se os valores anômalos, merecem maior atenção.

6.8.2. Definição do percentil (P75 ou P90) para derivação de VRQs

Não há consenso na literatura científica nacional ou internacional sobre a adoção de uma conduta mais conservadora, considerando o percentil 75, ou mais permissiva, a partir do percentil 90. Os VRQs derivados do percentil 90 foram de 1,1x a 3,5x superiores aos do percentil 75. A análise das diferenças entre os percentis 75 e 90 mostrou que a adoção do percentil 90 resultaria em VRQs de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn, para solos Estado de São Paulo, respectivamente 50%, 66%, 16%, 88%, 32%, 60%, 58%, 44%, 98%, 80% e 7% superiores aos VRQs obtidos pelo percentil 75 (TABELA 25). Preston et al. (2014) verificaram que se o P90 fosse adotado, os VRQs para solos do Estados do Rio Grande do Norte seriam entre 23 a 48% maiores do que os obtidos pelo P75. A mesma tendência foi observada para solos do Estado do Espírito Santo, em que os VRQs praticamente dobrariam com a adoção do P90 (Paye et al., 2010).

Em São Paulo (CETESB, 2001), Minas Gerais (COPAM, 2011), Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014) e Mato Grosso e Rondônia (SANTOS E ALLEONI, 2012), os VRQs foram definidos utilizando o percentil 75. Na revisão do “*Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas*” (CETESB, 2001), a CETESB publicou a “Decisão da Diretoria n.195-2005” que manteve os VRQs

e, portanto, sua metodologia de derivação, estabelecendo os VRQs para EPTs como sendo o quartil superior (percentil 75%) dos resultados analíticos.

Entretanto, agências de proteção ambiental ou instituições governamentais internacionais não têm optado como limiar de background um valor de percentil inferior a 90.

O Instituto de Pesquisa (RIVM) do Ministério do Meio Ambiente da Holanda (VROM), cujas ponderações subsidiaram a derivação dos VRQs pela CETESB em 2001, optou pelo percentil 90 como limiar de background de solos e de águas subterrâneas (CROMMENTUIJN et al., 2000).

O projeto BRIDGE (Background Criteria for the Identification of Groundwater Thresholds) recomenda, desde 2006, o percentil 90 (ou mesmo o P97,7 para casos especiais) como limiar para o background das águas subterrâneas da Comunidade Européia (PAUWELS et al., 2006). Vários países europeus utilizam os percentis 90 ou 95 como parte de suas metodologias para definir limiares de concentrações *background*, tais como a Bélgica (percentil 90), a República Checa (percentil 90), a Suécia (percentil 90) e o Reino Unido (percentil 95) (MELO JUNIOR, 2008).

O relatório “*Guidance for Environmental Background Analysis*”, elaborado em 2002 pelo Battelle Memorial Institute, instituto americano que subsidia a USEPA, também recomendou o uso do percentil 95 como limiar de background para declarar uma substância como de preocupação ambiental em solos (BATTELLE, 2002).

Os VRQs de EPTs do percentil 75 possuem caráter mais restritivo do que os VRQs do percentil 90. Se por um lado isso representa um nível mais rígido de detecção e de controle de contaminação em solos, devido à exclusão de um número maior de valores considerados anômalos que podem estar associados à interferência antrópica, por outro há o risco de excluir valores que são característicos dos solos sem a perturbação antrópica e que, portanto, pertencem e representam o universo amostral. Na definição do limiar para o valor background, a adoção do ponto superior

de corte em 10% (percentil 90%), há a minimização da probabilidade de considerar como background um valor alterado por antropização e, simultaneamente, de considerar como anômalo um teor genuinamente background. Segundo Biondi et al.(2010), a opção pelo percentil 75 é a mais apropriada quando a determinação dos teores naturais de EPTs é feita a partir de uma amostragem aleatória de um levantamento exploratório, em que as amostras de solo são coletadas numa grande extensão territorial.

A medida que a resolução CONAMA nº 420/2009 permite a obtenção de VRQs a partir dos percentis 75 ou 90 do universo amostral, excluídos previamente os valores anômalos, entendeu-se que os VRQs obtidos neste estudo, a partir do percentil 90, poderiam ser utilizados pelas seguintes razões: a) a coleta de amostras de solo para a determinação dos VRQs foi realizada em áreas sem interferência antropogênica ou com interferência desprezível, o que minimizou ou eliminou o risco de os resultados estarem influenciados por amostras contaminadas; b) as principais agências de proteção ambiental do mundo, sobretudo dos Estados Unidos, da Holanda e da Comunidade Europeia, utilizam o P90 como limiar de background de EPTs em solos e águas subterrâneas. Trata-se de nações com mais restrições em derivar seus VRQs a partir de áreas reconhecidamente desprovidas de interferência antrópica e, portanto, com mais dificuldades de adotar o P90 do que o Estado de São Paulo; c) os VRQs são determinados após a exclusão de valores anômalos. A prévia aplicação do procedimento estatístico de detecção e de eliminação de anomalias constitui artifício suficiente para que VRQs sejam recomendados sem a interferência de valores que não integram um universo amostral representativo; d) a adoção do P90 evita que áreas “limpas” sejam declaradas contaminadas, poupando a adoção ainda desnecessária de ações preventivas; e) a postura mais restritiva e conservadora ao adotar o P75 tende a aumentar o número de casos de solos suspeitos de contaminação, o que resulta em desvantagens aos órgãos de proteção ambiental, sem necessariamente haver incremento na segurança ambiental.

7. CONCLUSÕES

- Independentemente do método de extração, os teores médios de EPTs apresentaram a seguinte amplitude de variação (mg kg^{-1}): Al - 27.118 a 42.865; Ba - 78 a 101; Fe – 6.318 a 35.888; Cd – ND a 2,2; Co – 18 a 37; Cr – 39 a 59; Cu – 43 a 61; Mn – 176 a 623; Ni – ND a 61; V – 111 a 193; Zn – 63 a 68;
- Os teores de Al, Co, Cu, Fe, Mn, V e Zn correlacionaram-se com os teores de argila, de óxidos de ferro cristalinos (Fe_{DCB}) e de óxidos de ferro amorfos (Fe_{OX}) dos solos;
- O método 3052 resultou em teores percentuais de recuperação dentro dos limites considerados aceitáveis para a amostra certificada NIST SRM 2709 San Joaquin. Dos métodos recomendados pela Resolução CONAMA n.420/2009, o 3051 A foi o que melhor se correlacionou com o método 3052, sendo considerado o método com maior potencial para aprimorar os VRQs de solos do Estado de São Paulo;
- Os novos VRQs propostos para solos do Estado de São Paulo, que diferiram daqueles atualmente praticados pela CETESB, foram (mg kg^{-1}):
 - Percentil 75: Al – 66.700; Ba – 68; Cd – 1,53; Co – 16; Cr – 47; Cu – 20; Fe – 24.830; Mn – 333; Ni – 57; V – 66; Zn – 61;
 - Percentil 90: Al – 99.820; Ba – 113; Cd – 1,78; Co – 30; Cr – 62; Cu – 32; Fe – 39.280; Mn – 480; Ni – 113; V – 119; Zn – 65.
- Em função do uso de amostras de solo coletadas em áreas sem interferência antropogênica ou com interferência desprezível, da prévia exclusão de valores anômalos por procedimento estatístico e da conduta adotada por agências ambientais de países com fortes diretrizes na proteção ambiental, recomenda-se a adoção dos VRQs do percentil 90 para o Estado de São Paulo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBRUZZINI, T.F.; SILVA, C.A.; ANDRADE, D.A.; JAPIASSÚ, W.O.C. Influence of digestion methods on the recovery of iron, zinc, nickel, chromium, cadmium, and lead contents in 11 organic residues. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p.166-176, 2014.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York, John Wiley& Sons, p. 39, 1990.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. **Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com biossólidos e cultivados com milho**. Scientia Agricola, v.58, p.337-344, 2001.
- ASH, C.; BORUVKA, L.; TEJNECKÝ,V.; NICKODEN, A.; SEBEK, O.; DRÁBEK,O.. **Potentially toxic elements in soils from the ag-smelting slag of kutná hora (Czech Republic): descriptive and prediction analyses**. Journal of Geochemical Exploration. 144, p. 328-336, 2014.
- BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. **Guidance for environmental background analysis – Volume I: Soil**. NFESC/UG-2454-ENV. Washington, DC: Naval Facilities Engineering Command, p. 183, 2002.
- 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; 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.
- BORUVKA, Lubos; VACEK, Oldrich; JEHLICKA, Jan. **Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils**. Geoderma, 128, p 289-300, 2005.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, p. 77, 2009.. (IAC-Boletim Técnico n.106, edição revista e atualizada).
- 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.
- CARVALHO, Sérgio Roberto; VILAS BÔAS, Geraldo da Silva; FADIGAS, Francisco de Souza. **Concentrações naturais de metais pesados em solos derivados de**

- sedimentos do grupo barreiras.** Caderno de Geociências, v. 10, n.2, p. 97-107, novembro 2013.
- CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; MOUTA, E.R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, p.131-139, 2008.
- CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, p. 247, 2001.
- CETESB. Texto explicativo: **relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, p. 14, 2013.
- CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Poll.**, 57-58:699-712, 1991.
- CHEN, M.; MA, L. Q. **Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida Soils.** Soil Science Society of America Journal, v. 65, p. 491–499, 2001.
- CHEN, M.; MA, L.Q. **Comparison of four EPA digestion for metal analysis using certified and Florida soils.** Journal of Environmental Quality, v. 27, p. 1294–1300, 1998.
- CHEN, M.; MA, L.Q.; HARRIS, W.G. **Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils.** Journal of Environmental Quality, v.28, n.4, p.1173-1181, 1999.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - **Resolução No. 420, 2009.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em 05 de fevereiro de 2013.
- CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. Deliberação Normativa Nº 166, de 29 de junho de 2011.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F; ALLEONI, L.R.F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo: parte I – conceitos básicos**, cap.VIII, 505-572, 2009.
- CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; BRUIJN, J. de; HOOP, M. van den; LEEUWEN, K. van; PLASSCHE, E.J. van de. **Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations.** Journal of Environmental Management, v.60, p.121-143, 2000.
- 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
- DESAULES, André. **Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals.** Science of the Total Environment 426, p. 120-131, 2012.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ed. Rio de Janeiro: Embrapa, p. 212, 1997.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa, p. 353, 2013.
- FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.do; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.dos; FREIXO, A.A. **Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros**. *Bragantia*, v.61, n.2, p.151-159, 2002.
- FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.do; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.dos; FREIXO, A.A. **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros**. Campina Grande, PB, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.10, n.2, 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.
- GUPTA, S.K.; VOLLMER, M.K.; KREBS, R. **The importance of mobile, mobilisable, and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management**. *The Science of the Total Environment*, v.178, p.11-20, 1996.
- 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.
- HAMAD, SAMERA H.; SCHAUER, JAMES J.; SHAFTER, MARTIN M.; AL-RHEEM ESAM ABD; SKAAR, PAMELA S.; HEO JONGBAE; TEJEDOR-TEJEDOR, ISABEL. **Risk assessment of total and bioavailable potentially toxic elements (PTEs) in urban soils of Bagda-Iraq**. *Science of Total Environment*, v. 494-495, p. 39-48, 2014.
- 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, nº 6, p.622-628, 2013 – Campina Grande- Paraíba.
- INMETRO.http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.., 2010 pdf- Acessado dia 10/12/2014.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Soils and soil processes**. In: PENDIAS, A. (Ed.) *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC Press, p. 315, 1984.
- KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V.F; ALLEONI, L.R.F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo: parte I – conceitos básicos**, cap.IX, 573-610, 2009.

- 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.
- MA, L. Q., TAN, F., HARRIS, W.G., **Concentrations and Distributions of Eleven Metals in Florida Soils.** Journal Environmental Quality, v. 26, p. 769-775, 1997.
- MARIN, B., CHOPIN, E.I.B., JUPINET, B., GAUTHIER, D.. **Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils.** Talanta, v. 77, p. 282-288, 2008.
- MARTÍN, J.A. Rodríguez; RAMOS-MIRA, J.J; BOLUDA, R.; GIL, C.. **Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain).** Geoderma, v.200-201, p. 180-188, 2013.
- 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.
- MATOS A.T.; FONTES M.P.F.; COSTA L.M.; MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v.111, p.429-435, 2001.
- 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.
- 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**, v.38, p.12-17, 2013.
- 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.
- MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ. Geoquímica de solo - Horizonte B. In: **Levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná.** Curitiba, PR, Mineropar, v.2, p. 407, 2005.
- MOTUZOVA, G.V.; MINKINA T.M.; KARPOVA, E.A.; BARSOVA, N.U.; MANDZHIEVA, S.S.. **Soil contamination with heavy metal as a potential and real risk to the environment.** Journal of Geochemical Exploration, v. 144, p. 241-246, 2014.
- MOUTA, E.R.; SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption as a function of solutions parameters of variable charge soils. **J Braz Chem Soc**, v.19, p.996-1009, 2008.

- OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. & CRUZ, C.D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. **Revista Ceres**, v.45, p.359-371, 1998.
- OLIVEIRA, Teogenes Senna de; COSTA, Liovando Marciano da; CRUZ, Cosme Damião; HORN, Heinrich Adolf. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitosequência do triangulo mineiro, Estado de Minas Gerais**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 34, n. 8, p. 1451-1465, agosto 1999.
- PAUDYN, A.M.; SMITH, R.G. **Microwave decomposition of dusts, ashes, and sediments for the determination of elements by ICP-AES**. Canadian Journal Applied Spectroscopy, V.37, p. 94–99, 1992.
- PAUWELS, H.; MULLER, D.; GRIFFIOEN, J.; MELO, T.; BROWER, R. **BRIDGE – Background cRiteria for the Identification of Groundwater thrEsholds in Europe: publishable final activity report**. Project n° 006538 (SSPI), p. 37, 2006.
- 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.; SANTOS, F.T.; COSTA, A.C.S. Teores de metais em solos: o meu 4,2 é igual ao seu 4,2? **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p. 22-25, 2013.
- POPESCU, I.; BIASOLI, M.; AJMONE-MARSAN, F.; STANESCU, R. **Lability of potentially toxic elements in soils affected by smelting activities**. Chemosphere, v. 90, p. 820-826, 2013.
- PRESTON, Welka; NASCIMENTO, Clístenes Willians Araújo do; BIONDI, Carolina Miranda; SOUZA JUNIOR, Valdomiro Severino; SILVA, Willian Ramos da; FERREIRA, Hailson Alves. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 38, p.1028-1037, 2014.
- 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.
- 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.
- RODRIGUES, S.M.; HENRIQUES, B.; FERREIRA da SILVA, E.; PEREIRA, M.E.; DUARTE, A.C.; RÖMKENS, P.F.A.M. **Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I – The role of key soil properties in variation of contaminant' reactivity**. Chemosphere, v. 81, p. 1549-1559, 2010.

- ROJE, Vibor. **Fast method of multi-elemental analysis of stream sediment samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP MS) with prior Single-Step Microwave-Assisted Digestion.** Journal of the Brazilian Chemical Society. Sociedade Brasileira de Química. Vol. 22, nº 3, p. 532-539, 2011.
- ŠAJN, R., ALIU, M., STAFILOV, T., ALIJAGIĆ, J. **Heavy metal contamination of topsoil around a lead and zinc smelter in Kosoviska Mitrovica/Mitrovicë, Kosovo/Kosovicë.** Journal of Geochemical Exploration. V. 134, p. 1-16, 2013.
- SALDANHA, M., F., C., PÉREZ, D., V., MENEGUELLI, N., A., MOREIRA, J., C., VAITSMAN, D., S. **Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros,** Trabalho apresentado no 13º Congresso Latino-Americano de Ciência do Solo, Nº 1, p.1-10, agosto 1997.
- SANTOS, S.N. & ALLEONI, L.R.F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. Environ. Monit. Assess., v. 185, p. 5737-5748, 2012.
- 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.
- SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (K_d) 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.
- SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R..F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, v.32, p.439-462, 2008.
- SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; MOUTA, E.R. Effects of soil solution parameters on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils. **Comm Soil Sci Plant Anal**, v.32, p. 2132-2151, 2009.
- SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; MOUTA, E.R. Nickel adsorption by variable charge soils: effect of pH and ionic strength. **Braz Arch Biol Technol**, v.54, p.207-220, 2011.
- SOBRINHO, N.M.B.A; BARRA, C.M.; LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V.F; ALLEONI, L.R.F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo: parte II – aplicações**, cap.XVI, p. 249-312, 2009.
- SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B., et al. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista Sanare**, v.5, n.5, p.68-75, 1996.
- STRUIJS, J.; MEENT, D. van de; PEIJNENBURG, W.J.G.M.; HOOP, M.A.G.T. van den; CROMMENTUIJN, T. **Added risk approach to derive maximum**

permissible concentrations for heavy metals: how to take natural background levels into account. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.37, p.112-118, 1997.

TENG, Y.; NI, S.; WANG, J.; NI, L. **Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China.** *Environ. Geol.*, 57:1649-1660, 2009.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Guidance for comparing background and chemical concentrations in soil for CERCLA sites.** EPA/540/R-01/003. Washington, DC: EPA, Office of Emergency and Remedial Response, p. 89, 2002.

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). SW-846 on line. **Test methods for evaluating solid wastes: physical/chemical methods.** <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>, 2002.

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

YAFA, Charun; FARMER, John G. **A comparative study of acid-extractable and total digestion methods for the determination of inorganic elements in peat material by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry.** *Analytica Chimica Acta*, v. 557, p. 296–303, 2006.

ZHANG, X.P.; DENG, W.; YANG, X.M. **The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China.** *Journal of Asian Earth Sciences* v.21, 167–174, 2002.

9. ANEXOS

**significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$)

*significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0.01 \leq p < 0.05$)

ns não significativo ($p \geq 0.05$)

TABELA 26. Análise de variância dos teores de alumínio (Al), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos					Latossolos + Argissolos							
	GI	SQ	QM	F	P	GI	SQ	QM	F	P			
Trat	2	4816173023	2408086511	8,159350681	0,000754339	**	Trat	2	1941280053	970640026,7	3,343352796	0,047255095	NS
Bloco	29	70863734283	2443577044	8,279603713	6,55352E-12	**	Bloco	17	51772010396	3045412376	10,48987029	5,42314E-09	**
Res	58	17117663294	295132125,8				Res	34	9870858064	290319354,8			
Total	89	92797570599	1042669333				Total	53	63584148513	1199700915			
Latossolos						Argissolos							
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	2560053160	1280026580	2,920374792	0,07972112	NS	Trat	2	155153503,8	77576751,91	0,899537967	0,429016944	NS
Bloco	9	37534150562	4170461174	9,51488811	3,2207E-05	**	Bloco	7	1484600315	212085759,2	2,45923151	0,071968026	NS
Res	18	7889562153	438309008,5				Res	14	1207369301	86240664,35			
Total	29	47983765875	1654612616				Total	23	2847123119	123787961,7			

TABELA 27. Análise de variância dos teores de bário (Ba), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos					Latossolos + Argissolos							
	GI	SQ	QM	F	P	GI	SQ	QM	F	P			
Trat	2	8285,330855	4142,665427	0,705910596	0,497850238	NS	Trat	2	6680,549304	3340,274652	1,013504319	0,37364754	NS
Bloco	29	806455,9872	27808,82714	4,73862688	2,39442E-07	**	Bloco	17	229055,9232	13473,87783	4,088236686	0,000234273	**
Res	58	340375,3904	5868,541214				Res	34	112056,0969	3295,767557			
Total	89	1155116,708	12978,83942				Total	53	347792,5694	6562,123951			
Latossolos						Argissolos							
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	1913,192853	956,5964263	2,305141611	0,128439476	NS	Trat	2	18195,75042	9097,875212	1,397247203	0,279722699	NS
Bloco	9	20307,41032	2256,378925	5,437269894	0,001135186	**	Bloco	7	120747,4367	17249,63381	2,649190282	0,057267586	NS
Res	18	7469,708407	414,9838004				Res	14	91157,99456	6511,285326			
Total	29	29690,31158	1023,803848				Total	23	230101,1816	10004,3992			

TABELA 28. Análise de variância dos teores de cádmio (Cd), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latossolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	1	11,67398957	11,67398957	5,591731298	0,026861319	NS	Trat	1	7,801652833	7,801652833	3,335906226	0,090827664	NS
Bloco	23	106,8206228	4,644374902	2,224611932	0,030569548	NS	Bloco	13	46,92652977	3,609733059	1,543484598	0,222234019	NS
Res	23	48,01764352	2,087723631				Res	13	30,40297896	2,33869069			
Total	47	166,5122558	3,542813954				Total	27	85,13116156	3,153005984			
Latossolos						Argissolos							
Trat	1	3,839101338	3,839101338	2,302906101	0,172921044	NS	Trat	1	4,016500445	4,016500445	1,075106134	0,347314254	NS
Bloco	7	24,66161693	3,523088133	2,113343838	0,172365649	NS	Bloco	5	22,22029189	4,444058378	1,189551573	0,426791343	NS
Res	7	11,66947682	1,667068117				Res	5	18,6795532	3,735910639			
Total	15	40,17019509	2,678013006				Total	11	44,91634553	4,083304139			

TABELA 29. Análise de variância dos teores de cobalto (Co), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latossolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	5203,641461	2601,820731	7,385812501	0,001388391	**	Trat	2	3789,025678	1894,512839	4,625270804	0,016721885	NS
Bloco	29	65096,81845	2244,717878	6,372101339	1,21711E-09	**	Bloco	17	25545,29622	1502,664484	3,668610749	0,000614353	**
Res	58	20431,82146	352,2727838				Res	34	13926,41409	409,6004146			
Total	89	90732,28137	1019,463836				Total	53	43260,736	816,2403018			
Latossolos						Argissolos							
Trat	2	3157,668413	1578,834206	3,27362219	0,061295392	NS	Trat	2	1077,706645	538,8533224	1,572032015	0,24215854	NS
Bloco	9	20678,67916	2297,631018	4,76400616	0,002384758	**	Bloc o	7	3960,072609	565,7246585	1,65042552	0,201138692	NS
Res	18	8681,214284	482,2896825				Res	14	4798,850431	342,7750308			
Total	29	32517,56186	1121,295237				Tota l	23	9836,629685	427,6795515			

TABELA 30. Análise de variância dos teores de cromo (Cr), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latossolos + Argissolos						
	GL	SQ	QM	F	P		GL	SQ	QM	F	P		
Trat	2	6931,083547	3465,541774	12,10607668	4,53134E-05	**	Trat	2	2322,905748	1161,452874	3,423186305	0,045803401	NS
Bloco	27	154904,7118	5737,21155	20,0416349	1,59468E-19	**	Bloco	15	89694,89373	5979,659582	17,62403732	6,74443E-11	**
Res	54	15458,29096	286,2646474				Res	30	10178,69993	339,2899978			
Total	83	177294,0863	2136,073329				Total	47	102196,4994	2174,393604			
Latossolos						Argissolos							
Trat	2	1372,907985	686,4539924	1,519994285	0,245495225	NS	Trat	2	955,6970614	477,8485307	2,337914177	0,1468881	NS
Bloco	9	82475,19335	9163,910372	20,29136919	1,13746E-07	**	Bloco	5	6167,307962	1233,461592	6,034814712	0,0079151	**
Res	18	8129,091001	451,6161667				Res	10	2043,909633	204,3909633		28	
Total	29	91977,19234	3171,627322				Total	17	9166,914656	539,2302739			

TABELA 31. Análise de variância dos teores de cobre (Cu), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latosolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	5879,975632	2939,987816	5,397389213	0,007084399	**	Trat	2	3464,592754	1732,296377	4,341985657	0,020923757	NS
Bloco	29	714827,592	24649,22731	45,25238944	3,80075E-30	**	Bloco	17	317775,0087	18692,64757	46,85295699	1,17279E-18	**
Res	58	31592,92143	544,7055419				Res	34	13564,77922	398,9640947			
Total	89	752300,4891	8452,814484		3,155931971		Total	53	334804,3806	6317,063786			
Latosolos						Argissolos							
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	5399,252749	2699,626374	4,684773242	0,023016757	NS	Trat	2	357,6071959	178,803598	2,781658435	0,096116694	NS
Bloco	9	261466,4664	29051,8296	50,41484082	6,14915E-11	**	Bloco	7	2739,963808	391,4234011	6,08939763	0,002081841	**
Res	18	10372,5991	576,2555058				Res	14	899,9129223	64,27949445			
Total	29	277238,3182	9559,942008				Total	23	3997,483926	173,803649			

TABELA 32. Análise de variância dos teores de ferro (Fe), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latosolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	14937973670	7468986835	19,90715642	2,616E-07	**	Trat	2	12110744439	6055372220	14,69990245	2,50985-05	**
Bloco	29	65102698120	2244920625	5,983406721	3,9652E-09	**	Bloco	17	30874888492	1816169911	4,40889834	0,00011541	**
Res	58	21761080655	375191045,8				Res	34	14005715763	411932816,6			
Total	89	1,01802E+11	1143839915				Total	53	56991348694	1075308466			
Latosolos						Argissolos							
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	13294995213	6647497607	11,25622519	0,00067477	**	Trat	2	1307729971	653864985,7	10,35976915	0,00173332	**
Bloco	9	23453719626	2605968847	4,412693906	0,003596081	**	Bloco	7	1053836431	150548061,6	2,385267904	0,078777888	NS
Res	18	10630113995	590561888,6				Res	14	883621021,9	63115787,28			
Total	29	47378828835	1633752718				Total	23	3245187425	141095105,4			

TABELA 33. Análise de variância dos teores de manganês (Mn), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latosolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	3318629,795	1659314,898	15,80715385	3,3148E-06	**	Trat	2	2395654,685	1197827,343	12,95629327	6,56651E-05	**
Bloco	29	33851597,53	1167296,467	11,12003205	1,0703E-14	**	Bloco	17	6907166,255	406303,8973	4,394784009	0,000119002	**
Res	58	6088399,275	104972,4013				Res	34	3143347,314	92451,39158			
Total	89	43258626,6	486051,9843				Total	53	12446168,25	234833,3633			
Latosolos						Argissolos							
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	1036134,201	518067,1006	5,763904916	0,011624424	NS	Trat	2	1410386,587	705193,2935	6,695092489	0,009114472	**
Bloco	9	3834593,283	426065,9204	4,740319257	0,002450434	**	Bloco	7	2814689,384	402098,4835	3,817515795	0,015785945	NS
Res	18	1617862,88	89881,27113				Res	14	1474618,331	105329,8808			
Total	29	6488590,365	223744,4953				Total	23	5699694,302	247812,7957			

TABELA 34. Análise de variância dos teores de níquel (Ni), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latosolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	1	1840,710242	1840,710242	0,265486676	0,610728939	NS	Trat	1	3880,244569	3880,244569	0,943852398	0,346695665	NS
Bloco	26	16869,5447	648,8286422	0,093580921	0,999999975	NS	Bloco	15	66485,76878	4432,384585	1,078158025	0,443024533	NS
Res	26	180266,9235	6933,343212				Res	15	61666,07053	4111,071369			
Total	53	198977,1785	3754,286386				Total	31	132032,0839	4259,09948			
Latosolos						Argissolos							
Trat	1	1377,925475	1377,925475	0,446890149	0,520590528	NS	Trat	1	2894,388078	2894,388078	0,431692609	0,540194195	NS
Bloco	9	33801,11351	3755,679279	1,218045608	0,386843269	NS	Bloco	5	31501,15977	6300,231953	0,9396679	0,52638942	NS
Res	9	27750,2856	3083,365067				Res	5	33523,71594	6704,743188			
Total	19	62929,32458	3312,069715				Total	11	67919,26379	6174,478526			

TABELA 35. Análise de variância dos teores de vanádio (V), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latosolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	105955,6927	52977,84633	7,509930913	0,001257832	**	Trat	2	64653,60124	32326,80062	4,746935477	0,015200733	NS
Bloco	29	3378229,063	116490,6574	16,51325694	9,54832E-19	**	Bloco	17	2182550,524	128385,3249	18,85237147	1,49334E-12	**
Res	58	409153,5758	7054,371997				Res	34	231541,2178	6810,035817			
Total	89	3893338,332	43745,37452				Total	53	2478745,343	46768,78006			
Latosolos						Argissolos							
Trat	2	91126,84541	45563,4227	4,336320201	0,029030763	NS	Trat	2	2081,866998	1040,933499	1,051977493	0,375291229	NS
Bloco	9	1712166,436	190240,7151	18,10541454	2,78483E-07	**	Bloco	7	51788,01319	7398,287598	7,476781224	0,000758447	**
Res	18	189133,083	10507,3935				Res	14	13853,02355	989,5016821			
Total	29	1992426,364	68704,35739				Total	23	67722,90373	2944,474075			

TABELA 36. Análise de variância dos teores de zinco (Zn), extraídos pelos métodos 3051, 3051A e 3052 de digestão ácida (tratamentos), de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

FV	Todos Solos						Latosolos + Argissolos						
	GI	SQ	QM	F	P		GI	SQ	QM	F	P		
Trat	2	352,2458415	176,1229207	0,671578548	0,514829045	NS	Trat	2	782,4167513	391,2083757	1,57443826	0,221852823	NS
Bloco	29	266335,7681	9183,992002	35,01970093	3,83803E-27	**	Bloco	17	71996,98582	4235,116813	17,04444577	6,49933E-12	**
Res	58	15210,62493	262,252154				Res	34	8448,146308	248,4748914			
Total	89	281898,6388	3167,400436				Total	53	81227,54888	1532,595262			
Latosolos						Argissolos							
Trat	2	424,704753	212,3523765	1,125724725	0,34621632	NS	Trat	2	575,2647037	287,6323519	0,832830174	0,45525561	NS
Bloco	9	63348,7815	7038,7535	37,3139165	7,8502E-10	**	Bloco	7	3178,255087	454,036441	1,314647834	0,313163263	NS
Res	18	3395,450676	188,6361487				Res	14	4835,142926	345,3673519			
Total	29	67168,93693	2316,170239				Total	23	8588,662717	373,4201181			

TABELA 37. Teste de *Shapiro-Wilk* para a verificação da normalidade de distribuição dos teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

EPT	Valores influentes	Método	Todos os solos	Latossolos+Argissolos	Latossolos	Argissolos
			W-statistic	W-statistic	W-statistic	W-statistic
AI	Com outliers	3051	0,844 P < 0,001 Failed	0,759 P < 0,001 Failed	0,541 P < 0,001 Failed	0,871 P = 0,155 Passed
		3051A	0,861 P = 0,001 Failed	0,767 P < 0,001 Failed	0,805 P = 0,017 Failed	0,812 P = 0,038 Failed
		3052	0,507 P < 0,001 Failed	0,541 P < 0,001 Failed	0,561 P < 0,001 Failed	0,682 P = 0,001 Failed
	Sem outliers	3051	0,844 P < 0,001 Failed	0,747 P < 0,001 Failed	0,800 P = 0,014 Failed	0,871 P = 0,155 Passed
		3051A	0,861 P = 0,001 Failed	0,746 P < 0,001 Failed	0,805 P = 0,017 Failed	0,812 P = 0,038 Failed
		3052	0,959 P = 0,414 Passed	0,973 P = 0,916 Passed	0,967 P = 0,875 Passed	0,918 P = 0,451 Passed
Ba	Com outliers	3051	0,706 P < 0,001 Failed	0,787 P = 0,001 Failed	0,846 P = 0,053 Passed	0,875 P = 0,169 Passed
		3051A	0,706 P < 0,001 Failed	0,763 P < 0,001 Failed	0,874 P = 0,111 Passed	0,875 P = 0,169 Passed
		3052	0,797 P < 0,001 Failed	0,742 P < 0,001 Failed	0,874 P = 0,111 Passed	0,853 P = 0,101 Passed
	Sem outliers	3051	0,813 P < 0,001 Failed	0,787 P = 0,001 Failed	0,846 P = 0,053 Passed	0,875 P = 0,169 Passed
		3051A	0,867 P = 0,003 Failed	0,839 P = 0,010 Failed	0,874 P = 0,111 Passed	0,808 P = 0,035 Failed
		3052	0,792 P < 0,001 Failed	0,872 P = 0,029 Failed	0,873 P = 0,108 Passed	0,853 P = 0,101 Passed
Cd	Com outliers	3051	0,563 P < 0,001 Failed	0,379 P < 0,001 Failed	0,468 P < 0,001 Failed	0,776 P = 0,016 Failed
		3051A	0,873 P = 0,002 Failed	0,921 P = 0,135 Passed	0,896 P = 0,198 Passed	0,951 P = 0,718 Passed
		3052	0,756 P < 0,001 Failed	0,742 P < 0,001 Failed	0,641 P < 0,001 Failed	0,951 P = 0,718 Passed
	Sem outliers	3051	0,640 P < 0,001 Failed	0,688 P < 0,001 Failed	0,639 P < 0,001 Failed	0,776 P = 0,016 Failed
		3051A	0,936 P = 0,080 Passed	0,688 P < 0,001 Failed	0,896 P = 0,198 Passed	0,951 P = 0,718 Passed
		3052	0,933 P = 0,104 Passed	0,688 P < 0,001 Failed	0,921 P = 0,399 Passed	0,870 P = 0,151 Passed
Co	Com outliers	3051	0,739 P < 0,001 Failed	0,647 P < 0,001 Failed	0,734 P = 0,002 Failed	0,937 P = 0,583 Passed
		3051A	0,724 P < 0,001 Failed	0,783 P < 0,001 Failed	0,828 P = 0,032 Failed	0,732 P = 0,005 Failed
		3052	0,751 P < 0,001 Failed	0,767 P < 0,001 Failed	0,742 P = 0,003 Failed	0,824 P = 0,051 Passed
	Sem outliers	3051	0,843 P < 0,001 Failed	0,919 P = 0,161 Passed	0,845 P = 0,066 Passed	0,937 P = 0,583 Passed
		3051A	0,783 P < 0,001 Failed	0,919 P = 0,161 Passed	0,920 P = 0,390 Passed	0,672 P = 0,002 Failed
		3052	0,783 P < 0,001 Failed	0,929 P = 0,296 Passed	0,742 P = 0,003 Failed	0,971 P = 0,903 Passed
Cr	Com outliers	3051	0,744 P < 0,001 Failed	0,668 P < 0,001 Failed	0,670 P < 0,001 Failed	0,783 P = 0,019 Failed
		3051A	0,877 P = 0,002 Failed	0,852 P = 0,009 Failed	0,848 P = 0,055 Passed	0,869 P = 0,146 Passed
		3052	0,758 P < 0,001 Failed	0,656 P < 0,001 Failed	0,695 P < 0,001 Failed	0,852 P = 0,100 Passed
	Sem outliers	3051	0,841 P < 0,001 Failed	0,827 P = 0,005 Failed	0,844 P = 0,065 Passed	0,783 P = 0,019 Failed
		3051A	0,925 P = 0,047 Failed	0,935 P = 0,268 Passed	0,936 P = 0,541 Passed	0,869 P = 0,146 Passed
		3052	0,936 P = 0,086 Passed	0,907 P = 0,088 Passed	0,907 P = 0,296 Passed	0,852 P = 0,100 Passed
Cu	Com outliers	3051	0,590 P < 0,001 Failed	0,557 P < 0,001 Failed	0,690 P < 0,001 Failed	0,885 P = 0,210 Passed
		3051A	0,610 P < 0,001 Failed	0,608 P < 0,001 Failed	0,706 P = 0,001 Failed	0,797 P = 0,027 Failed
		3052	0,616 P < 0,001 Failed	0,603 P < 0,001 Failed	0,700 P < 0,001 Failed	0,792 P = 0,024 Failed
	Sem outliers	3051	0,826 P < 0,001 Failed	0,905 P = 0,133 Passed	0,690 P < 0,001 Failed	0,885 P = 0,210 Passed
		3051A	0,847 P = 0,002 Failed	0,854 P = 0,020 Failed	0,706 P = 0,001 Failed	0,815 P = 0,057 Passed
		3052	0,847 P = 0,002 Failed	0,848 P = 0,017 Failed	0,700 P < 0,001 Failed	0,804 P = 0,045 Failed
Fe	Com outliers	3051	0,331 P < 0,001 Failed	0,749 P < 0,001 Failed	0,825 P = 0,030 Failed	0,855 P = 0,106 Passed
		3051A	0,754 P < 0,001 Failed	0,752 P < 0,001 Failed	0,835 P = 0,038 Failed	0,912 P = 0,371 Passed
		3052	0,724 P < 0,001 Failed	0,745 P < 0,001 Failed	0,834 P = 0,037 Failed	0,874 P = 0,165 Passed
	Sem outliers	3051	0,751 P < 0,001 Failed	0,806 P = 0,003 Failed	0,825 P = 0,030 Failed	0,855 P = 0,106 Passed
		3051A	0,866 P = 0,003 Failed	0,789 P = 0,001 Failed	0,843 P = 0,062 Passed	0,912 P = 0,371 Passed
		3052	0,788 P < 0,001 Failed	0,820 P = 0,005 Failed	0,834 P = 0,037 Failed	0,874 P = 0,165 Passed
Mn	Com outliers	3051	0,323 P < 0,001 Failed	0,793 P = 0,001 Failed	0,726 P = 0,002 Failed	0,840 P = 0,075 Passed
		3051A	0,686 P < 0,001 Failed	0,754 P < 0,001 Failed	0,698 P < 0,001 Failed	0,725 P = 0,004 Failed
		3052	0,715 P < 0,001 Failed	0,808 P = 0,002 Failed	0,740 P = 0,003 Failed	0,838 P = 0,072 Passed
	Sem outliers	3051	0,780 P < 0,001 Failed	0,793 P = 0,001 Failed	0,863 P = 0,129 Passed	0,840 P = 0,075 Passed
		3051A	0,845 P = 0,001 Failed	0,939 P = 0,403 Passed	0,900 P = 0,291 Passed	0,777 P = 0,024 Failed
		3052	0,854 P = 0,002 Failed	0,808 P = 0,002 Failed	0,734 P = 0,003 Failed	0,838 P = 0,072 Passed
Ni	Com outliers	3051	0,690 P < 0,001 Failed	0,545 P < 0,001 Failed	0,805 P = 0,017 Failed	0,435 P < 0,001 Failed
		3051A	0,763 P < 0,001 Failed	0,751 P < 0,001 Failed	0,780 P = 0,008 Failed	0,665 P < 0,001 Failed
		3052	0,773 P < 0,001 Failed	0,870 P = 0,018 Failed	0,840 P = 0,044 Failed	0,898 P = 0,278 Passed
	Sem outliers	3051	0,859 P = 0,002 Failed	0,687 P < 0,001 Failed	0,829 P = 0,043 Failed	0,453 P < 0,001 Failed
		3051A	0,825 P < 0,001 Failed	0,844 P = 0,011 Failed	0,958 P = 0,776 Passed	0,582 P < 0,001 Failed
		3052				

3051: HNO₃; 3051A: HNO₃ + HCl; 3052: HNO₃ + HCl + HF.

TABELA 37. (continuação) Teste de *Shapiro-Wilk* para a verificação da normalidade de distribuição dos teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), extraídos por três métodos de digestão ácida, de diferentes conjuntos de solos do Estado de São Paulo.

EPT	Valores influentes	Método	Todos os solos		Latosolos+Argissolos		Latosolos		Argissolos	
			W-statistic		W-statistic		W-statistic		W-statistic	
V	Com outliers	3051	0,702	P < 0,001 Failed	0,707	P < 0,001 Failed	0,801	P = 0,015 Failed	0,829	P = 0,058 Passed
		3051A	0,697	P < 0,001 Failed	0,681	P < 0,001 Failed	0,793	P = 0,012 Failed	0,895	P = 0,263 Passed
		3052	0,641	P < 0,001 Failed	0,654	P < 0,001 Failed	0,753	P = 0,004 Failed	0,808	P = 0,035 Failed
	Sem outliers	3051	0,732	P < 0,001 Failed	0,857	P = 0,022 Failed	0,801	P = 0,015 Failed	0,829	P = 0,058 Passed
		3051A	0,689	P < 0,001 Failed	0,852	P = 0,018 Failed	0,793	P = 0,012 Failed	0,895	P = 0,263 Passed
		3052	0,783	P < 0,001 Failed	0,826	P = 0,008 Failed	0,753	P = 0,004 Failed	0,808	P = 0,035 Failed
Zn	Com outliers	3051	0,745	P < 0,001 Failed	0,804	P = 0,002 Failed	0,836	P = 0,040 Failed	0,914	P = 0,386 Passed
		3051A	0,724	P < 0,001 Failed	0,773	P < 0,001 Failed	0,763	P = 0,005 Failed	0,904	P = 0,313 Passed
		3052	0,706	P < 0,001 Failed	0,764	P < 0,001 Failed	0,809	P = 0,019 Failed	0,863	P = 0,129 Passed
	Sem outliers	3051	0,950	P = 0,234 Passed	0,948	P = 0,455 Passed	0,945	P = 0,659 Passed	0,914	P = 0,386 Passed
		3051A	0,960	P = 0,405 Passed	0,906	P = 0,101 Passed	0,860	P = 0,120 Passed	0,904	P = 0,313 Passed
		3052	0,889	P = 0,009 Failed	0,890	P = 0,056 Passed	0,882	P = 0,197 Passed	0,863	P = 0,129 Passed

3051: HNO₃; 3051A: HNO₃ + HCl; 3052: HNO₃ + HCl + HF.