

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS PROFESSORA CINOBELINA ELVAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO EM SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS

**TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS E CONTAMINAÇÃO EM
SOLOS AGRÍCOLAS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO URUÇUÍ PRETO,
MESORREGIÃO SUDOESTE PIAUIENSE**

ANA CLECIA CAMPOS BRITO

BOM JESUS - PI

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS PROFESSORA CINOBELINA ELVAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO EM SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS

**TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS E CONTAMINAÇÃO EM
SOLOS AGRÍCOLAS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO URUCUI PRETO,
MESORREGIÃO SUDOESTE PIAUIENSE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal do Piauí,
Campus Professora Cinobelina Elvas,
para obtenção do título de “Mestre”
em Agronomia, na área de
concentração em Solos e Nutrição de
Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Cácio Luiz
Boechat

Co-orientador: Prof. Dr. Yuri Jacques
Agra Bezerra da Silva

BOM JESUS - PI

2017

Ficha Catalográfica

| | |
|-------|--|
| A447d | Brito, Ana Clecia Campos |
| | Teores naturais de metais pesados e contaminação em solos agrícolas na bacia hidrográfica do rio uruçuí preto, mesorregião sudoeste piauiense/ Ana Clecia Campos Brito. – Bom Jesus: UFPI, 2017. |
| | Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí. |
| | Orientador: Profº. Dr. Cácio Luiz Boechat |
| | Co-orientador: Prof. Dr. Yuri J. Agra Be. da Silva |
| | 1. Valores de referências 2. Cerrado 3. Agricultura |
| | CDD 631.43 |

ANA CLECIA CAMPOS BRITO

**TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS E CONTAMINAÇÃO EM
SOLOS AGRÍCOLAS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO URUÇUÍ PRETO,
MESORREGIÃO SUDOESTE PIAUIENSE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal do Piauí,
Campus Professora Cinobelina Elvas,
para obtenção do título de “Mestre”
em Agronomia, na área de
concentração em Solos e Nutrição de
Plantas.

APROVADA em 26 de julho de 2017

Prof^o. Dr^a. Marcela Rebouças Bomfim

(Externo a instituição)

Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

(Externo a instituição)

Prof^o. Dr. Cácio Luiz Boechat (CPCE/UFPI)

(Orientador)

Prof^o. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva (CPCE/UFPI)

(Co-Orientador)

À minha família;
Ao Grupo de Pesquisa MARS

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Deus por ter me concedido vida, me guiando nas minhas escolhas, presente em todos os momentos, cada batalha. Sempre lembrado. Mostrando um novo recomeço após me sentir fraco. Tudo que sou devo a Ti Deus meu. Obrigado pela sabedoria e por sempre estar comigo Senhor.

Aos meus pais Jurandi Brito e Noeme Campos por ter me dado à vida, carinho, educação, e nunca mediram esforços para continuarem me incentivando, apoiando e, principalmente, a confiança depositada nos meus sonhos. Sou eternamente grata a vocês, por sempre está ao meu lado.

Aos meus irmãos Welto, Wilion, Wedison, Ana Carle e Ana Thelia pela amizade, apoio, companheirismo, vocês são os melhores irmãos que alguém pode ter, amo vocês.

Ao meu orientador professor Dr. Cácio Luiz Boechat pela orientação, incentivo, paciência, apoio, confiança e amizade, obrigado por ter me mostrado o caminho a seguir, pela confiança depositada em mim, pela dedicação, e pelos ensinamentos sobre a vida como um todo.

Aos amigos de pós-graduação, em especial aos amigos de turma, principalmente Adriane Cavalcante pela amizade companheirismo.

Ao programa de Pós-Graduação SNP, e a todos os professores e ao secretário Ednaldo;

Aos membros das minhas bancas de qualificação e defesa, pelas contribuições para o meu trabalho; Prof^a Marcela Rebolças, Prof^o Yuri Jacques, Dr Ygor Jacques;

Aos membros do grupo de pesquisa MARS, pela amizade e companheirismo e dedicação, aos que permanecem e aos que já partiram.

Ao Antony Sampaio, Sarah Priscila e Lizandra Duarte, pela amizade, por ter sempre mostrado prestativo e me ajudado quando mais precisei.

À família Brito como um todo, pela ajuda e incentivo.

A Universidade Federal do Piauí pela oportunidade de estudar na instituição, desenvolver pesquisas científicas, pelos conhecimentos adquiridos.

Ao Laboratório de Química Ambiental do Solo, ao Prof^o. Clístenes Williams do Nascimento;

À CAPES pela concessão da bolsa que possibilitou minha dedicação a este projeto de pesquisa;

Enfim, a todos aqueles que acreditam na minha capacidade.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| RESUMO GERAL | I |
| GENERAL ABSTRACT..... | II |
| CAPÍTULO 1 | 10 |
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 10 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO..... | 11 |
| 2.1 Metais pesados no solo..... | 11 |
| 2.2 Valores de referência de qualidade | 12 |
| 2.3 Contaminação do Solo por Metais Pesados..... | 13 |
| 2.4 Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí Preto – Piauí | 13 |
| 3. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS | 14 |
| CAPÍTULO 2 | 18 |
| CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SOLOS AGRÍCOLAS DE UMA BACIA SEDIMENTAR DO CERRADO | 18 |
| RESUMO | 18 |
| ABSTRACT | 19 |
| INTRODUÇÃO..... | 20 |
| MATERIAL E MÉTODOS..... | 21 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| CONCLUSÕES | 37 |
| REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS | 38 |

RESUMO GERAL

BRITO, ANA CLECIA CAMPOS. **Teores naturais de metais pesados e contaminação em solos agrícolas na bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto, mesorregião sudoeste piauiense.** 2017. 50p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

O solo possui funções que auxiliam a sustentabilidade do ecossistema por possuir capacidade de imobilizar substâncias nele depositadas, servindo como um filtro para essas substâncias. Práticas como o desmatamento, aplicação de agroquímicos, deposição de resíduos urbanos e industriais, e a utilização de lodo de esgoto como fertilizantes causa efeitos acumulativos de substâncias tóxicas prejudicando o equilíbrio natural do solo. Os metais pesados ocorrem naturalmente nos solos, dependem do material de origem, dos processos pedogenéticos, normalmente apresentam baixos teores. O conhecimento dos teores naturais dos metais no solo torna-se importante para a avaliação e manutenção de sua qualidade e monitoramento de áreas com suspeita de contaminação. As fontes de contaminação provenientes de áreas agrícolas geralmente ocorrem pela aplicação de agrotóxicos e fertilizantes. O cerrado piauiense, apresenta características favoráveis ao desenvolvimento da agricultura de larga escala, com o avanço técnico vislumbrou-se a sua incorporação no circuito internacional de produção como maneira de satisfazer à demanda por alimentos. A bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto, possui valiosa importância para o estado. Destacando-se como principal atividade econômica a agricultura. O trabalho objetivou determinar os teores naturais e estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQs) e monitorar a contaminação por metais pesados em áreas agrícolas cultivadas com grãos. Foram coletadas 30 amostras de solo em área natural e 32 amostras de solos agrícolas, levando em consideração a geologia, pedologia, relevo e vegetação. Os extratos foram obtidos através do método de digestão 3051A da USEPA e os teores de metais nas amostras foram determinados por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES). Os dados foram analisados por métodos estáticos descritivos e após a retirada de valores anômalos com auxílio de gráficos “boxplot” os VRQs foram estipulados. Em geral os solos da bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto apresentaram teores naturais de metais pesados menores que os encontrados na mesorregião sudoeste do Piauí e em outros estados brasileiros, essas diferenças ocorrem, principalmente, as respostas do material de origem e os processos pedogenéticos envolvidos. Os VRQs estabelecidos nos solos da bacia do Uruçuí Preto em relação a outros estados ou mesmo dentro do estado são relativamente baixos refletindo a diversidade dos materiais de origem. Para os solos agrícolas houve um aumento significativa nas concentrações de metais pesados comparando com os teores naturais, indicando que as atividades agrícolas por meio da aplicação de fertilizantes contribuindo de forma indireta para o aumento das concentrações dos metais nesses solos. O FE para os metais pesados avaliados, indica que intenso uso de fertilizantes e defensivos, houve acúmulo desses metais no solo ao longo dos anos, logo, merecem ser monitorados. De maneira geral os VRQs estabelecidos para a bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto são considerados baixos quando comparados aos solos de outros estados. As práticas agrícolas empregadas nas áreas antropizadas estão contribuindo para a contaminação desses solos por metais pesados.

Palavras-chave: valores de referências, cerrado, agricultura

¹ Orientador: Cácio Luiz Boechat – UFPI/Bom Jesus

GENERAL ABSTRACT

BRITO. ANA CLECIA CAMPOS. **Natural heavy metal contents and contamination in agricultural soils in the Uruçuí Preto river basin, southwest Piauí mesoregion.** 2017. 50p. Dissertation (Master in Soils and Plant Nutrition) - Federal University of Piauí, PI¹.

The soil has functions that support ecosystem sustainability because it has the capacity to immobilize in case of deposited, serving as a filter for these substances. Practices such as deforestation, application of agrochemicals, deposition of urban and industrial waste, and the use of sewage sludge as fertilizers causes cumulative effects of toxic substances damaging the natural balance of the soil. Heavy metals occur naturally in soils, depend on the material of origin, the pedogenic processes, usually have low levels. The knowledge of the natural contents of the metals in the soil becomes important for the evaluation and maintenance of their quality and monitoring of areas with suspected contamination. The sources of contamination from agricultural areas generally occur through the application of agrochemicals and fertilizers. The Piauí cerrado, presents features favorable to the development of large-scale agriculture, with the technical advance, its incorporation into the international production circuit was seen as a way to satisfy the demand for food. The water catchment area of the Uruçuí Preto river has valuable importance for the state. Emphasizing agriculture as the main economic activity. The objective of this work was to determine the natural levels and establish the reference quality values (QRVs) and monitor heavy metal contamination in agricultural areas grown with grain. We collected 30 soil samples in natural area and 32 samples of agricultural soils, taking into account the geology, pedology, relief and vegetation. The extracts were obtained using the USEPA digestion method 3051A and the metal contents in the samples were determined by optical emission spectrometry (ICP-OES). The data were analyzed by static descriptive methods and after the removal of anomalous values with the help of "boxplot" the QRVs were stipulated. In general, the soils of the Uruçuí river basin presented natural levels of heavy metals smaller than those found in the southwest mesoregion of Piauí and in other Brazilian states, these differences occur, mainly, the responses of the source material and the pedogenic processes involved. The QRVs established in the soils of the Uruçuí Preto basin relative to other states or even within the state are relatively low reflecting the diversity of source materials. For the agricultural soils, there was a significant increase in the concentrations of heavy metals comparing with the natural contents, indicating that the agricultural activities through the application of fertilizers contributing indirectly to the increase of the concentrations of the metals in these soils. The EF for the evaluated heavy metals, indicates that intensive use of fertilizers and pesticides, there was accumulation of these metals in the soil over the years, therefore, they deserve to be monitored. In general, the QRVs established for the Uruçuí river basin are considered low when compared to the soils of other states. The agricultural practices employed in the anthropic areas are contributing to the contamination of these soils by heavy metals.

Keywords: reference values, cerrado, agriculture

¹ Orientador: Cácio Luiz Boechat – UFPI/Bom Jesus

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

O solo é um sistema biogeoquímico que desempenha papel relevante para as atividades humanas, servindo como suporte para a sobrevivência dos ecossistemas e da vida em geral. O solo desempenha funções na manutenção e sustentabilidade do ecossistema devido sua capacidade de imobilizar substâncias nele depositadas (Kabata – Pendias & Pendias, 2001). No entanto, atividades como desmatamento, aplicação de agroquímicos, deposição de resíduos urbanos e industriais, e a utilização de lodo de esgoto como fertilizantes causa efeitos acumulativos de substâncias tóxicas prejudicando a qualidade do mesmo (Ramos-Miras et al., 2011).

Os metais pesados são elementos químicos inorgânicos e ocorrem naturalmente nos solos. Os seus teores dependem do material de origem, dos processos pedogenéticos, da composição e da proporção dos componentes na sua fase sólida, no entanto, suas concentrações podem ser alteradas por atividades antrópicas. Esses elementos possuem persistência de vários anos na natureza, o que gera grandes preocupações, pois são potencialmente tóxicos aos organismos vivos e, quando em concentrações disponíveis, causam contaminação ao ambiente. (Camargo et al., 2001; Mattos, 2014).

Para a avaliação e manutenção da qualidade do solo faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais pesados no solo na avaliação potencial do risco e da toxicidade dos mesmos. O conhecimento dos teores naturais dos metais no solo torna-se importante na construção de legislações voltadas para o monitoramento de áreas com suspeita de contaminação. Essas avaliações são obtidas pela comparação dos teores naturais dos elementos de um solo em condições naturais sem interferências antrópicas com áreas suspeitas de contaminação (Paye et al., 2010). Bem como são utilizadas para identificar fontes promotoras do acréscimo das concentrações de metais pesados na área (Biondi et al., 2011).

Para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais de metais pesados no solo. Diante disso a legislação brasileira por meio da Resolução N° 420 (Conama, 2009), recomenda que cada Estado da Federação estabeleça os valores orientadores de qualidade, de forma a respeitar a diversidade pedogenética do país. A legislação estabelece três valores orientadores distintos: valores de referência de qualidade (VRQs) – indica a concentração natural de determinada substância em um solo considerado limpo; valor de prevenção (VP) – é a

concentração limite de determinada substância no solo; valor de investigação (VI) – é o valor limite de concentração de uma substância, acima do qual há riscos à saúde humana.

A mesorregião sudoeste do Piauí se destaca pela elevada atividade agropecuária, é considerada a última fronteira agrícola do país com a produção de grãos destinados à exportação, implantada a partir do desmatamento generalizado, da mecanização intensa e do uso de grandes quantidades de insumos agrícolas. A atividade agrícola dessa mesorregião intensificou-se por meio da implantação de grandes projetos para a produção de grãos. Com o avanço das tecnologias e uso de insumos nestas áreas o aporte de elementos potencialmente tóxicos é inevitável. Com isso, se faz necessário o monitoramento das áreas, afim de evitar riscos ambientais, contaminação de mananciais, solo, plantas e prejuízo a saúde humana e animal (Cunha et al., 2008).

Diante do exposto, o trabalho objetivou determinar os valores naturais e estabelecer os VRQs e monitorar a contaminação por metais pesados em áreas agrícolas cultivadas com grãos e fibras.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Metais pesados no solo

Os metais pesados são elementos químicos metálicos, não metálicos e em transição que possuem densidade acima de 6 g cm^3 e que estão associados aos riscos a saúde humana e a contaminação do ambiente. Outros termos utilizados são elementos-traço e metal tóxico, no entanto, para a química quantitativa são considerados inadequados por se referir a concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela técnica instrumental utilizada. Alguns dos elementos considerados metais pesados fazem parte dos elementos considerados essenciais para o desenvolvimento das plantas e o bom funcionamento de alguns organismos vivos, sendo tóxicos em altas concentrações (Mattos, 2014; Costa 2013).

Os metais pesados fazem parte da composição natural dos minerais primários incorporados na estrutura cristalina por substituição isomórfica, estando normalmente pouco disponível, passando por incrementos e perdas, transformações químicas, processo de adsorção, precipitação, oxidação, dentre outros. Sendo liberados a partir do processo de intemperismo das rochas. (Hugen et al., 2013; Alloway,1990).

As rochas máficas, de coloração escura, apresentam naturalmente concentrações maiores de metais que os solos derivados de rochas de coloração clara e rochas

sedimentares. Dependendo da afinidade e competição os metais normalmente estão associados a outros elementos químicos, formando outros compostos, como óxidos, hidróxidos, brometos, sulfatos, sulfetos, cloretos, silicatos (Kabata – Pendias & Pendias, 2001; Mattos, 2014). A mobilidade dos metais no solo depende de vários fatores, como, pH, temperatura, potencial redox, CTC, competição com outros metais, ligação com ânions e composição e força iônica da solução do solo (Oliveira & Costa, 2004).

O incremento dos teores de metais no solo também está associado as atividades do homem como o principal mediador. As atividades humanas que contribuem para o incremento desses elementos no solo: deposição de resíduos industriais e mineração, deposição de lodo de esgoto e adição de agrotóxicos, que podem persistir no ambiente por longo período de tempo (CETESB, 2001).

2.2 Valores de referência de qualidade

Valores de referência de qualidade (VRQ) refletem os níveis de metais no solo de origem natural, não influenciado por atividades antrópicas. Os VRQs são usados na estimativa dos níveis de contaminação por metais no solo, permitindo tomada de decisões quanto a avaliação e recuperação de áreas consideradas contaminadas por metais pesados (Teng et al., 2009).

A determinação dos valores de referência em outros países vem sendo estabelecidos há muito tempo (Holanda, Alemanha, Estados Unidos, Rússia, Reino Unido, China) (CETESB, 2001). No Brasil, inicialmente baseava-se nos valores de Holanda para avaliação de áreas contaminadas. Havendo a necessidade de obter valores próximos, a CETESB iniciou a determinação de valores de referência para o estado de São Paulo (CETESB, 2005). Por sua vez, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), por meio da Resolução N° 420, estabeleceu normas e critérios para a obtenção dos valores de referência de qualidade fossem estabelecidos para cada Estado da Federação.

De acordo com o (CONAMA, 2009), os valores orientadores referentes à substâncias químicas, devem ser estabelecidos três valores orientadores: Valores Orientadores de Referência (VRQ) – referente ao teor natural de metais pesados no solo, sem interferência antrópica. São determinados por intermédio de análises estatísticas de amostras de diversos tipos de solo; Valor de Prevenção (VP) – refere-se ao valor limite de uma determinada substância no solo, que ainda seja capaz de sustentar suas funções principais. São utilizados para discriminar fontes contaminantes na área; Valor de

Investigação (VI) – é o valor limite de concentração de substância no solo, acima do qual pode causar riscos potencial a saúde humana, e ao desenvolvimento normal dos organismos vivos.

2.3 Contaminação do Solo por Metais Pesados

As concentrações de metais pesados existentes no solo não são provenientes apenas do material de origem, sendo também provenientes de atividades antrópicas. As principais atividades que promovem o incremento das concentrações de metais no solo incluem mineração, atividades agrícolas, queima de combustíveis fósseis, atividades industriais e descartes de resíduos (Peris et al., 2007). A determinação das faixas de concentrações naturais é útil na avaliação dos teores de metais pesados no solo, pois esses valores atuam como um indicativo para verificar se um solo está poluído ou alterado pelo uso antrópico (Fadigas et al., 2002).

As fontes de contaminação provenientes de áreas agrícolas são provenientes, principalmente, da aplicação de agrotóxicos e fertilizantes. Dentre os fertilizantes, destacam-se os fosfatados, por conter impurezas residuais de sua fabricação, sendo fonte indireta da entrada de micronutrientes que são obtidos de produtos secundários e que contém vários contaminantes como o chumbo, cádmio e cromo (Mortvedt, 1991). Diversos trabalhos mostram um incremento considerável nas concentrações de metais pesados em solo agrícolas via aplicação desses fertilizantes (NICHOLSON et al., 2006; Biondi, 2010; Freitas et al., 2009).

As aplicações constantes de fertilizantes contribuem para o aumento das concentrações de metais pesados no solo, podendo atingir partes comestíveis das plantas, ou ainda contribuir para o aumento dos teores no solo e na planta (Silva et al., 2009; Uprety et al., 2009; Chang et al., 2008). Nas últimas décadas países como o Canadá vem adotando limites de metais pesados em fertilizantes, e alguns Estados dos EUA sendo a California Code of Regulations (2007) o mais expressivo.

No Brasil, os teores máximos de metais pesados em fertilizantes fornecedores de micronutrientes foram adotados pela Instrução Normativa 27 de Junho de 2006. Porém, não existe regulamentação do órgão ambiental para o problema na utilização destes materiais como fonte de micronutrientes, ficando a cargo das empresas fornecedoras de micronutrientes adquirirem matéria prima licenciadas pelo órgão ambiental.

2.4 Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí Preto – Piauí

A mesorregião sudoeste abrange o bioma cerrado do estado, com predomínio de Latossolo, Neossolos, Argissolos de material sedimentar fanerozoicas. Essas rochas constituem o embasamento cristalino da Bacia Sedimentar do Parnaíba. (Pfaltzgraff; Torres; Brandão, 2010).

A bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto, corta a região sudoeste do estado do Piauí, possuindo valiosa importância para o estado no contexto social, político e econômico. A área destaca-se por apresentar características que propiciam atividades agrícolas em larga escala (Ferraz et al., 2013; França et al., 2013). Esta expansão da agricultura tem sido feita com uso intensivo de agrotóxicos, fertilizantes e corretivos, provocando a degradação do solo, redução da quantidade do solo e da água (EMATERPI, 2013). Embora este tema seja muito importante, poucos estudos foram realizados.

Os riscos da agricultura de alta tecnologia que busca cada vez maiores produtividades devido ao crescimento populacional e a demanda por alimentos vem de encontro com a preocupação crescente sobre a conservação dos biomas, produção de alimentos com qualidade, riscos ambientais, contaminações de mananciais e solos e desertificação de áreas. Rodrigues et al. (2001) apontam que o uso de insumos, como calcário, fertilizantes e agroquímicos podem causar danos ao meio-ambiente, como: degradação do solo, redução da quantidade e da qualidade de água, perda da biodiversidade.

3. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

BIONDI, C. M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 58p. 2010.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. de B. F.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 35, n. 1, p. 1057–1066, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA. Diário Oficial da União. Seção 1, 2006. p.15- 16

CALIFORNIA CODE OF REGULATIONS. Article 1, Standards and labeling. California, 2007. Disponível em :< <http://dir.ca.gov/dlse/ccr.htm>>. Acesso em: 2017.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. et al (ed). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. CNPq, FAPESP, POTAFOS, 2001.

CANADA. Agriculture and Agri-Food Canada. Guidelines to the fertilizers act and regulations. 2^a.ed. Plant health and production division, 1996. p.98

CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo São Paulo, 2001. p.73.

CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; WU, L.; KRAGE, N. J; CHEN, W. Fertilizer applications and trace elements in vegetable production soils of California. Water, Air and Soil Pollution, v. 219, p. 190-219, 2008.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009.

COSTA, W. P. L. B. Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas. 2013. Tese (Doutorado) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

COSTA, W. P. L. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S.; SILVA, W. R.; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 38, n. 3, p. 1028–1037, 2014.

CUNHA, N.R.S.; LIMA, J.E.; GOMES, M.F.M.; BRAGA, M. J. A Intensidade da exploração agropecuária como indicador da degradação ambiental na região dos cerrados, Brasil. RER, Piracicaba, SP, v. 46, n. 02, p. 291-323, 2008.

EMATERPI. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado do Piauí. 2013.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. Bragantia, v. 2, n. 2, p. 151-159, 2002.

FERRAZ, F. T.; SILVA, J. B. L.; FRANÇA, L. C. J.; LIMA, T. P.; FERREIRA, W. L. Evolução do desmatamento e expansão agrícola na sub-bacia do rio Uruçuí-Preto entre os anos 1984 e 2010. Anais. IV Congresso Nordestino de Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Sudoeste Baiano, Vitória da Conquista, Bahia, 2013.

FRANÇA, L. C. J.; SILVA, J. B. L.; SOUSA, P. A.; FERRAZ, F. T; LIMA, T. P. Uso de Sistema de Informações Geográficas (SIG's) na Avaliação do Desmatamento na Bacia do riacho da Estiva entre 1984 e 2010, Piauí. Anais... IV Congresso Nordestino de Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Sudoeste Baiano, Vitória da Conquista, Bahia, 2013.

FREITAS, E. V. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOULARD, D. F.; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p. 1899-1907, 2009.

HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. De; FERREIRA, É. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina Cu and Zn contents in soil profiles of different lithologies in Santa

Catarina. R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, v.17, n.6, p.622–628, 2013. n. 49, p. 622–628, 2013.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, p, 534. 2011.

MARTINS, M. A.; SANTOS, S. R. L.; SILVA, J. B. L. Uso e ocupação do solo entre 1984 e 2010 em uma sub-bacia do rio Uruçuí-Preto. Anais... IV Congresso Nordeste de Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Sudoeste Baiano, Vitória da Conquista, Bahia, 2013.

MATTOS, A. G. Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da região do médio Paraíba - RJ. 2014. Dissertação (mestrado) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2014.

MORTVEDT, J. J. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.). Micronutrients in agriculture. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America. p. 523-548, 1991.

NICHOLSON, F. A.; SMITH MCIWEM S. R.; ALLOWAY, B. J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B. J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. Water and Environment Journal, v. 20, p. 87-95, 2006.

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

PAYE, H. D. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNADES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B.; FRANÇA, M. M. Valores de Referência para metais pesados em solos no Estado Espírito Santo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 34, n. 1, p. 2041–2051, 2010.

PERIS, M.; MICÓ, C.; RECATALÀ, L.; SÀNCHESES, R.; SÀNCHESES, J. Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. Science of the Total Environment, v. 378, p. 42-48, 2007.

PFALTZGRAFF, P. A. S.; TORRES, F. S. M.; BRANDÃO, R. L. (Org.). Geodiversidade do estado do Piauí - programa Geologia do Brasil - levantamento da Geodiversidade. Recife, PE: CPRM, 2010. 136 p. Biblioteca (s): Embrapa Solos / UEP-Recife.

RAMOS-MIRAS, J. J.; ROCA-PEREZ, L.; GUZMÁN-PALOMINO, M.; BOLUDA, R.; GIL, C. Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). Journal of Geochemical Exploration, v. 110, n. 2, p. 186–192, 2011.

REIMANN, C.; GARRETT, R.G. Geochemical background concept and reality. Science of the Total Environment, v. 350, p. 12-27, 2005.

RODRIGUES, W.; NOGUEIRA, J.; IMBROISI, D. Avaliação econômica da agricultura sustentável: O caso dos cerrados brasileiros. Cadernos de Ciência & Tecnologia, v.18, n.3, p.103-130, 2001.

SANTOS, S. S. N. dos. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. Dissertação (mestrado) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queroiz”, p. 101, 2011.

SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; CHANG, A. C. Uptake of trace elements by soybean in Typic. Quartzipsamment soil treated with different phosphorus fertilizers in Brazil. In: BAÑUELOS, G.S.; LIN, Z.Q. (Eds.) Development and uses of biofortified agricultural products. Boca Raton: CRC Press, cap.15, p.253-277, 2009.

SILVA, J. B. L.; SOUSA, P. A.; SOUZA, K. B.; ALMEIDA, K. N. S.; PIRES, L. C. Evolução temporal do desmatamento na Bacia do Riacho da Estiva, Piauí. Engenharia na agricultura, v. 23, n. 4, p. 363-370, 2015.

TENG, Y.; NI, S.; WANG, J.; NI, L. Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. Environmental Geology, v. 57, p. 1649-1660, 2009.

UPRETY, D.; HEJCMAN, M.; SZÁKOVÁ, J.; KUNZOVÁ, E.; TLUSTOŠ P. Concentration of trace elements in arable soil after long term application of organic and inorganic fertilizers. Nutrient Cycling in Agroecosystems, v. 85, p. 242-252, 2009.

CAPÍTULO 2

CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SOLOS AGRÍCOLAS DE UMA BACIA SEDIMENTAR DO CERRADO

RESUMO

BRITO, ANA CLECIA CAMPOS. **Contaminação por metais pesados em solos agrícolas derivados de rochas sedimentares.** 2017, Cap. 2, p. 24. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

A contribuição para as concentrações de metais pesados em áreas agrícolas, especialmente no cerrado brasileiro está relacionado, principalmente, ao uso de fertilizantes. O conhecimento e o estabelecimento das concentrações de metais pesados são úteis para prevenir contaminação por metais nos solos agrícolas dessa região. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi determinar os teores naturais e estabelecer os valores de referência para os metais pesados Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em solos da bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto, assim como avaliar a contaminação do solo por estes metais em solos cultivados com grãos no Cerrado. Foram coletadas na camada de 0,0 – 0,2 m, 30 amostras de solo em áreas de vegetação nativa ou de baixa interferência antrópica e 32 amostras em áreas agrícolas ao longo da bacia. As amostras foram digeridas pelo método 3051A da USEPA e os teores de metais foram determinados por espectrometria de emissão óptica. Em geral, as concentrações de metais pesados em solos da bacia do Uruçuí Preto são explicadas pelas baixas concentrações desses metais em seus materiais de origem. As concentrações médias dos metais avaliados nos solos, foram maiores nas áreas agrícolas para todos os metais avaliados, exceto para o Ba. Para a análise de cluster, houve separação entre as áreas naturais e áreas agrícolas, mostrando que o aumento das concentrações de metais está associado às atividades antrópicas. O fator de enriquecimento (FE) dos metais pesados no solo indica que os valores de Cd e V os classificam como não contaminadas, os valores de FE mais altos foram observados para Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn, confirmando a origem antrópica desses elementos. Os teores de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn nos solos das bacias hidrográficas do rio Uruçuí Preto são relativamente baixos quando comparados aos solos de outras regiões. As concentrações definidas em cada grupo para Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn sugeriu que as práticas agrícolas empregadas nessas áreas estão contribuindo para o aumento das concentrações de metais pesados nos solos. As concentrações dos metais pesados na região de estudo, observaram-se que o FE para Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn confirma a entrada de contaminantes por origem antrópica.

Palavras-chave: teores naturais, contaminação, solos agrícolas

ABSTRACT

BRITO, ANA CLECIA CAMPOS. **Contamination by heavy metals and ecological risk assessment in agricultural soils derived from sedimentary rocks.** 2017, Cap. 2, p. 23. Dissertation (Masters in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Piauí. PI¹

The contribution to concentrations of heavy metals in agricultural areas, especially in the Brazilian cerrado is related, mainly, to the use of fertilizers. In this context, the objective of this work was to determine the natural levels and establish the reference values for heavy metals Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn in soils of the watershed of the Uruçuí Preto river, as well as to evaluate soil contamination by these metals in soils cultivated with grains in the Cerrado. They were collected in the 0,0-0,2 m layer, 30 soil samples in areas of native vegetation or low anthropogenic interference and 32 samples in agricultural areas along the basin. Samples were digested by the USEPA method 3051A and the metal contents were determined by optical emission spectrometry. Generally, the concentrations of heavy metals in soils of the Uruçuí Preto basin are explained by the low concentrations of these metals in their source materials. The mean concentrations of the evaluated metals in the soils were higher in the agricultural areas for all evaluated metals, except for Ba. For the cluster analysis, there was separation between natural areas and agricultural areas, showing that the increase in metal concentrations is associated with anthropogenic activities. The enrichment factor (EF) of the heavy metals in the soil indicates that the values of Cd and V classify them as uncontaminated, the highest FE values were observed for Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb and Zn, confirming the anthropogenic origin of these elements. The levels of Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn in the soils of the Uruçuí Preto river basins are relatively low when compared to the soils of other regions. The concentrations defined in each group for Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn I suggested that the agricultural practices employed in these areas are contributing to the increase of concentrations of heavy metals in soils. The concentrations of heavy metals in the study region, it was observed that FE for Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb and Zn confirms the entry of contaminants by anthropic origin.

Keywords: natural contentes, contamination, agricultural soils

INTRODUÇÃO

Para avaliar áreas suspeitas de contaminação, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais de metais pesados no solo, encontrados em condições naturais (sem interferências antrópicas). O conhecimento dos teores naturais é fundamental para o estabelecimento do valor máximo permitido de um determinado metal para os solos de uma região, servindo também para os órgãos de monitoramento como referência para avaliação dos impactos ambientais causados por atividades antrópicas sobre o solo (Preston et al., 2014). A maior contribuição para o aumento das concentrações dos metais são fontes antropogênicas, relacionadas às atividades de mineração, indústria e agricultura, descartes inapropriados de resíduos industriais e domésticos (Niu et al., 2013).

A contribuição para as concentrações de metais pesados em áreas agrícolas está relacionada, especialmente, ao uso de fertilizantes no fornecimento de nutrientes para as culturas. Essa prática causa acúmulo de metais pesados nos solos, devido à presença de impurezas nas rochas usadas para a fabricação dos mesmos (Molloy et al., 2005; Czarnecki & Düring, 2015). O uso de fertilizantes nessas áreas merece ser monitorado quanto às concentrações de metais pesados presentes nos fertilizantes, pois podem se acumular e serem transferidos para a solução do solo e, conseqüentemente, promover a contaminação das culturas e das águas subterrâneas (Sun et al. 2013; Li et al., 2014; Yang et al., 2014).

A soja é a cultura agrícola que mais cresceu nas últimas três décadas, respondendo pela metade da área nacional cultivada com grãos. No Cerrado, seu cultivo teve grande incremento em produtividade média por hectare, atingindo os maiores índices mundiais (MAPA, 2017). A produção de grãos possui elevado consumo de agrotóxicos, estando a soja entre as culturas que mais consome agrotóxicos no combate a doenças, pragas e plantas consideradas daninhas, sendo necessária adoção e utilização de boas práticas agrícolas, tais como a redução de erosão, do uso de água e da poluição, bem como a redução ao mínimo e uso adequado de defensivos agrícolas (EMBRAPA, 2013).

A alta exploração na produção nacional de grãos, especialmente no cerrado brasileiro, depende, da disponibilidade de nutrientes de forma equilibrada (Lana, 2010), no entanto é comum o desequilíbrio nutricional do solo, principalmente dos micronutrientes, assim, sendo fundamental a aplicação de fertilizantes no manejo da

cultura tornado um dos principais fatores de produtividade (Oliveira et al., 2001). No entanto, o uso desordenado dos fertilizantes contribui para o aumento das concentrações e o acúmulo de metais pesados no solo.

Estudos sobre metais pesados são importantes para a obtenção de informações acerca de seus usos, suas fontes, bem como dos seus efeitos tóxicos, pois estes, geram conhecimento e compreensão no estabelecimento e avaliação de contaminação de solos quanto as concentrações de metais pesados e a qualidade agrícolas com o intuito de prevenir e mitigar os efeitos negativos dos metais pesados a qualidade de vida (Parelho et al. 2014; Araújo & Souza, 2012).

O trabalho objetivou determinar os teores naturais, estabelecer os valores de referência qualidade para os metais Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em solos da bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto e avaliar o grau de contaminação do solo e as fontes potenciais de contaminação por metais pesados em solos cultivados com grãos e fibras no Cerrado.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado na bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto 7°18'16'' a 9°33'06'' de Latitude Sul e 44°15'30'' a 45°31'11'' de longitude Oeste a bacia drena uma área de captação de 15.777 km², atravessando áreas agrícolas e urbanizadas. Dos 12 municípios integrantes da bacia, sete encontram-se inseridos no processo de exploração agrícola. A precipitação média anual na bacia é de 916,4 mm, com extremos entre 807,2 mm e 1.310,5 mm (COMDEPI, 2002; EMATERPI, 2013).

A escolha dos locais de amostragem foi baseada nos mapas de solo (EMBRAPA, 2001), rodoviário e geológico (CPRM, 2010) do estado do Piauí (escala 1:500.000), afim de obter uma relação entre os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos representativos do estado, para obter assim maior representatividade das características da região. Este processo foi realizado com a ajuda de um Sistema de Informações Geográficas (SIG), através de programas de computador (ArcGis® e TrackMaker®) próprios para a manipulação de dados georreferenciados.

Foram selecionados 30 pontos amostrais sob vegetação nativa (com mínima ou nenhuma interferência antrópica) e 32 pontos amostrais em áreas agrícolas, baseados nas suas características geológicas buscando elevada representatividade na amostragem dos solos da bacia (Figura 1). As áreas agrícolas amostradas apresentavam histórico de uso e manejo distintos e estão apresentados no Quadro 1.

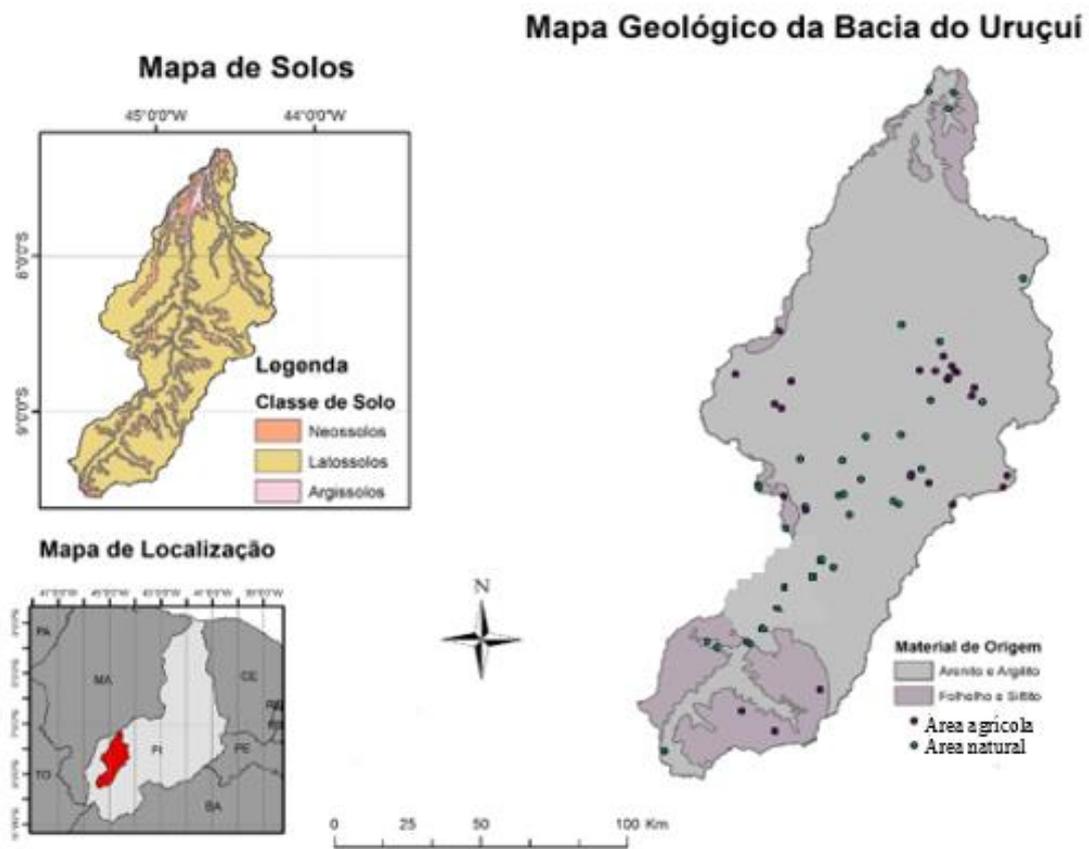


Figura 1. Mapa geológico da bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto do Piauí indicando a localização dos pontos de coleta (adaptado de (CPRM, 2010).

Quadro 1. Histórico de uso e manejo de solo agrícolas na Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí Preto, Piauí.

| Pontos | Histórico de uso e manejo |
|--------|---|
| 1 a 8 | Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte |
| 9 | Área desmatada a dezoito anos com 7 Mg/ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada, 3 Mg/ha ⁻¹ gesso agrícola. Abertura com plantação de arroz por dois anos e depois soja. A partir de 2008 com implantação de rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,1 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,35 Mg/ha ⁻¹ ; 0,31 Mg/ha ⁻¹ de NPK. |
| 10 | Área desmatada a dezessete anos, adubação com calcário 10 Mg/ha ⁻¹ , primeiro ano com plantação de arroz, a partir do quarto ano, rotação de cultura soja e milho, adubação por ano NPK, 0,45 Mg/ha ⁻¹ KCl. |
| 11 | Área desmatada a dezoito anos com 7 Mg ⁻¹ /ha de calcário, adubação fosfatada, 3 Mg/ha ⁻¹ gesso agrícola. Abertura com plantação de arroz por dois anos e depois soja. A partir de 2008 com implantação de rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,11 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,35 Mg/ha ⁻¹ Supersimples; 0,31 Mg/ha ⁻¹ de NPK. |
| 12 | Abertura ano 2000 – incorporação de 3 Mg/ha ⁻¹ de calcário. Primeiro ano plantio de arroz com 0,3 Mg/ha ⁻¹ de NPK; 0,13 Mg/ha ⁻¹ NPK. Segundo e terceiro ano implantação de soja 3 Mg ⁻¹ /ha de calcário; 0,4 Mg/ha ⁻¹ NPK; 0,15 Mg/ha ⁻¹ de KCl. A partir do quarto ano rotação de cultura milho e soja com aplicação por ano de 0,1 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg/ha ⁻¹ Supersimples; 0,3 Mg/ha ⁻¹ de NPK. |
| 13 | Área aberta a dezoito anos – corrigida com 4 Mg/ha ⁻¹ de calcário. Primeiro ano plantio de arroz. A partir do segundo ano foi implantado a cultura da soja com adubação de 0,25 Mg/ha ⁻¹ de NPK; 0,1 Mg/ha ⁻¹ de KCl. A partir do quarto ano foi implantado rotação de cultura soja e milho com aplicação por ano de 0,2 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg/ha ⁻¹ Supersimples ou Supertriplo; 0,25 Mg/ha ⁻¹ de NPK. |
| 14 | Abertura ano 2001 – incorporação de 5 Mg/ha ⁻¹ de calcário. Primeiro ano plantio de arroz com 0,3 Mg/ha ⁻¹ de NPK; 0,15 Mg/ha ⁻¹ NPK. Terceiro ano implantação de soja com adubação 0,4 Mg/ha ⁻¹ NPK; 0,13 Mg/ha ⁻¹ de KCl. A |

| | |
|----|--|
| | partir do quarto rotação de cultura milho e soja com aplicação por ano de 0,15 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg/ha ⁻¹ Supersimples; 0,3 Mg/ha ⁻¹ de NPK. |
| 15 | Abertura da área a dezesseis anos – aplicado 12 Mg/ha ⁻¹ de calcário. Primeiro plantio de arroz. A partir do terceiro ano cultivo de soja, com adubação 0,35 Mg/ha ⁻¹ de NPK; 0,2 Mg/ha ⁻¹ KCl; 0,2 Mg/ha ⁻¹ Supersimples. |
| 16 | Abertura a dezoito anos – primeiro ano, 4 Mg/ha ⁻¹ de calcário, plantio de arroz. A partir de terceiro ano rotação de cultura soja, milho e milheto com adubação NPK 0,36 Mg/ha ⁻¹ ; KCl 0,4 Mg/ha ⁻¹ ; ureia 0,35 Mg/ha ⁻¹ ; 1 Mg/ha ⁻¹ de calcário. |
| 17 | Abertura a dezenove anos – primeiro ano, 6 Mg/ha ⁻¹ de calcário, plantio de arroz. A partir de terceiro ano rotação de cultura soja e milho com adubação NPK 0,36 Mg/ha ⁻¹ ; KCl 0,4 Mg/ha ⁻¹ ; ureia 0,35 Mg/ha ⁻¹ . |
| 18 | Área desmatada a dezoito anos adubação com calcário 5 Mg/ha ⁻¹ , primeiro e segundo ano com plantação de arroz, quarto ano cultivo de soja, a partir do quarto ano, rotação de cultura soja e milho, adubação por ano 0,3 Mg/ha ⁻¹ de NPK, 0,45 Mg/ha ⁻¹ KCl. |
| 19 | Área desmatada a dezoito anos com 7 Mg/ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada, gesso agrícola 2 Mg/ha ⁻¹ . Abertura dois anos com plantação de arroz. A partir de terceiro com implantação de rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,11 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,35 Mg/ha ⁻¹ Supersimples; 0,31 Mg/ha ⁻¹ de NPK. |
| 20 | Abertura da área a quinze anos com 7 Mg/ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada. Dois anos plantação de arroz. A partir de terceiro ano com rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,1 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg/ha ⁻¹ Supersimples; 0,35 Mg/ha ⁻¹ de NPK. |
| 21 | Abertura a oito anos – primeiro ano plantio de arroz com 6 Mg/ha ⁻¹ de calcário. Cinco anos com a cultura soja e dois anos com cultivo de milho, com adubação ureia 0,25 Mg/ha ⁻¹ ; 2 Mg/ha ⁻¹ de gesso agrícola; NPK 0,36 Mg/ha ⁻¹ ; KCl 0,4 Mg/ha ⁻¹ ; 0,1 Mg/ha ⁻¹ de fosforo e supersimples. |
| 22 | Primeiro ano plantio arroz com adubação – 4 Mg/ha ⁻¹ de calcário; 0,35 Mg/ha ⁻¹ NPK. |
| 23 | Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte |

| | |
|----|---|
| 24 | Abertura a dezoito anos – primeiro ano plantio de arroz com 6 Mg/ha ⁻¹ de calcário. A partir de terceiro ano rotação de cultura soja e milho, com adubação ureia 0,25 Mg/ha ⁻¹ ; 2 toneladas de gesso agrícola; NPK 0,36 Mg/ha ⁻¹ ; KCl 400 kg + 100 kg de fosforo e supersimples. |
| 25 | Área desmatada a dezoito anos adubação com calcário 5 Mg/ha ⁻¹ , nos dois primeiros anos com plantação de arroz, a partir do terceiro ano cultivo de soja, quarto ano, rotação de cultura soja e milho, adubação por ano 0,3 Mg/ha ⁻¹ de NPK, 0,45 Mg/ha ⁻¹ KCl. |
| 26 | Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte |
| 27 | Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte |
| 28 | Abertura a dez anos – os dois primeiros anos plantio de arroz com 6 Mg/ha ⁻¹ de calcário. A partir do quarto ano rotação de cultura soja e milho, com adubação ureia 0,25 Mg/ha ⁻¹ ; 2 Mg/ha ⁻¹ de gesso agrícola; NPK 0,36 Mg/ha ⁻¹ ; KCl 0,4 Mg/ha ⁻¹ ; 0,1 kg de fosforo e supersimples. |
| 29 | Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte |
| 30 | Área desmatada a dezessete anos com 7 Mg/ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada, gesso agrícola 2 Mg/ha ⁻¹ . Dois primeiros anos plantação de arroz. A partir de terceiro com rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,11 Mg/ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,35 Mg/ha ⁻¹ supersimples; 0,31 kg de NPK. |
| 31 | Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte |
| 32 | Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte |

Cada amostra composta foi formada por 5 amostras simples coletadas em cada ponto. Os municípios e as coordenadas geográficas, relativo a cada ponto amostral podem ser observados no (Tabela 1).

Tabela 1. Municípios e coordenadas geográficas de cada ponto amostral.

| Pts | Municípios | Coordenadas (S/W) | |
|---------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|
| Área Natural | | | |
| 1 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°58'42,029" | 8°51'46,435" |
| 2 | Currais | 44°56'33,538" | 8°53'18,948" |
| 3 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°0'1,694" | 8°54'46,322" |
| 4 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°5'48,619" | 8°56'59,953" |
| 5 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°6'55,434" | 9°1'14,365" |
| 6 | Bom Jesus | 45°9'42,472" | 9°5'0,509" |
| 7 | Bom Jesus | 45°12'3,812" | 9°7'44,977" |
| 8 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°12'39,79" | 9°7'26,988" |
| 9 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°18'13,866" | 9°8'28,664" |
| 10 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°19'59,229" | 9°7'24,419" |
| 11 | Uruçuí | 44°38'52,846" | 7°23'18,259" |
| 12 | Uruçuí | 44°34'9,309" | 7°23'41,387" |
| 13 | Gilbués | 45°28'1,318" | 9°28'5,833" |
| 14 | Uruçuí | 44°28'50,224" | 8°22'2,122" |
| 15 | Uruçuí | 44°36'46,925" | 8°10'38,55" |
| 16 | Uruçuí | 44°43'51,802" | 8°7'28,384" |
| 17 | Uruçuí | 44°33'54,319" | 8°16'15,196" |
| 18 | Uruçuí | 44°21'17,722" | 7°58'42,214" |
| 19 | Palmeira do Piauí | 44°38'29,289" | 8°21'44,133" |
| 20 | Palmeira do Piauí | 44°44'1,01" | 8°28'13,463" |
| 21 | Palmeira do Piauí | 44°40'14,009" | 8°34'45,361" |
| 22 | Currais | 44°50'37,19" | 8°28'41,303" |
| 23 | Currais | 44°51'24,304" | 8°36'36,719" |
| 24 | Currais | 44°44'26,708" | 8°41'23,682" |
| 25 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°10'26,821" | 8°37'48,057" |
| 26 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°6'49,438" | 8°45'57,796" |
| 27 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°54'34,898" | 8°39'30,182" |
| 28 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°53'31,844" | 8°43'25,289" |

| | | | |
|----|--------|---------------|--------------|
| 29 | Uruçuí | 44°35'10,985" | 7°26'35,278" |
| 30 | Uruçuí | 44°44'38,058" | 7°27'42,95" |

Área Agrícola

| | | | |
|----|-------------------------|---------------|--------------|
| 1 | Currais | 44°42'5,283" | 8°36'14,332" |
| 2 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°45'22,952" | 8°40'51,543" |
| 3 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°55'37,002" | 8°39'47,314" |
| 4 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°1'49,626" | 8°41'53,664" |
| 5 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°10'30,505" | 8°37'47,13" |
| 6 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°13'17,695" | 8°0'13,032" |
| 7 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°54'56,314" | 8°33'6,851" |
| 8 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°2'46,131" | 8°32'51,86" |
| 9 | Uruçuí | 44°33'32,904" | 8°16'27,189" |
| 10 | Uruçuí | 44°34'31,153" | 8°15'19,517" |
| 11 | Uruçuí | 44°36'10,519" | 8°13'29,871" |
| 12 | Uruçuí | 44°30'21,024" | 8°19'22,793" |
| 13 | Uruçuí | 44°35'19,123" | 8°17'51,136" |
| 14 | Uruçuí | 44°37'34,467" | 8°16'12,627" |
| 15 | Uruçuí | 44°40'29,214" | 8°16'4,917" |
| 16 | Uruçuí | 44°35'10,557" | 8°17'22,868" |
| 17 | Uruçuí | 44°30'51,862" | 8°20'55,307" |
| 18 | Currais | 44°42'11,793" | 8°36'15,304" |
| 19 | Palmeira do Piauí | 44°38'42,952" | 8°37'23,11" |
| 20 | Palmeira do Piauí | 44°24'12,04" | 8°36'0,326" |
| 21 | Palmeira do Piauí | 44°24'11,827" | 8°36'1,596" |
| 22 | Palmeira do Piauí | 44°24'52,944" | 8°38'15,226" |
| 23 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°33'59,887" | 8°41'33,316" |
| 24 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°9'30,114" | 8°39'59,476" |
| 25 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°14'42,522" | 8°16'47,735" |
| 26 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°1'47,484" | 8°42'34,352" |
| 27 | Monte Alegre | 45°13'39,943" | 9°20'31,15" |
| 28 | Bom Jesus | 45°7'25,777" | 9°24'20,721" |

| | | | |
|----|-------------------------|---------------|--------------|
| 29 | Baixa Grande do Ribeiro | 44°59'1,408" | 9°16'29,93" |
| 30 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°6'9,035" | 8°23'17,899" |
| 31 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°7'26,647" | 8°22'26,881" |
| 32 | Baixa Grande do Ribeiro | 45°14'42,403" | 8°16'48,532" |

As amostras foram retiradas utilizando-se trado holandês de aço inoxidável a uma profundidade de 0,0-0,2 m. Em seguida, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e peneiradas através de uma peneira de aço inoxidável com uma malha de 2,0 mm (ABNT N ° 10).

As amostras de solo foram moídas em almofariz de ágata, passadas em peneira de aço inoxidável de malha 0,15 mm (ABNT 100) e, em seguida, foi pesada 1 g de cada amostra de solo e transferidas para tubos de Teflon®. Na extração dos teores dos metais Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn foram adotados procedimentos de ataque ácido adicionando-se 9 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido clorídrico ambos de alta pureza analítica (Merck PA).

A digestão foi realizada de acordo com o método 3051A (USEPA, 1998) em sistema fechado utilizando forno de micro-ondas (Ethos Easrl, Miles Tonesrl). A temperatura foi aumentada para 175 °C durante um período de tempo de 17', que foi mantida durante um período de mais 4' 30". Após resfriar, os extratos foram filtrados através de papel de filtro lento (Macherey Nagel®) em balões certificados (NBR ISO / IEC) de 50 mL, completando-se o volume com água ultrapura. Sendo essas análises efetuadas em duplicata em paralelo com ensaios em branco e amostra de referência.

As curvas de calibração para determinação de metais foram preparadas a partir do padrão na concentração de 1000 mg L⁻¹ (Titrisol ®, Merck). As digestões foram feitas em duplicata, com duas amostras em branco a cada bateria. Foi escolhida a amostra certificada SRM 2709 San Joaquin Soil (Baseline trace element concentrations) para a certificação do trabalho por se tratar de uma amostra de solo própria para comparação de áreas com baixos teores de metais pesados. Áreas contaminadas e não contaminadas.

As concentrações de metais nos extratos foram determinadas em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES) com um sistema de inserção através de um amostrador automático. Os limites de detecção dos metais pesados analisados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Limite de detecção do equipamento para os elementos analisados.

| Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mo | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| _____ $\mu\text{g L}^{-1}$ _____ | | | | | | | | | | | |
| 0,005 | 0,021 | 0,024 | 0,022 | 0,010 | 0,341 | - | 0,020 | 0,005 | 0,005 | 0,001 | 0,033 |

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado para discriminar a fonte de metais pesados nos solos e estimar os impactos antropogênicos dos elementos analisados. Neste caso, o FE foi calculado utilizando o elemento Ferro (Fe) como normalizador como apresentado na Equação 1.

$$FE = \left[\frac{\frac{\text{Metal}}{\text{Fe}} \text{ Amostra}}{\frac{\text{Metal}}{\text{Fe}} \text{ VRQ}} \right] \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

FE = Fator de Enriquecimento;

Metal/Fe Amostra = concentração do metal / pelo Fe, para as amostras agrícolas

Metal/Fe VRQ = média da concentração do metal / pela média do FE dos elementos de referência. VRQ = Valor de Referência de Qualidade.

Os resultados obtidos foram submetidos a testes estatísticos descritivos (média, mediana, mínimo máximo e desvio padrão). Após observação dos teores naturais com auxílio de gráficos “boxplot” os valores interpretados como anômalos foram retirados do universo amostral, antes de proceder o cálculo dos percentis 75 e 90 para cada metal avaliado (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn), como estabelecido pelo CONAMA (2009). Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa Sigma Plot 11.0 (2008).

Para a análise de agrupamento, foram utilizadas as variáveis de concentração dos elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn. Os dendrogramas foram obtidos a partir do software Statistica 10.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de recuperação de metais pesados na amostra de solo certificada baseado na extração ambientalmente disponível pelo método USEPA 3051A (USEPA, 1998)

devem ser comparados com as recuperações baseadas nos teores de metais lixiviados. (NIST, 2002). Diversos autor também tem usado essa metodologia em outros estados brasileiros (Biondi et al., 2011; Preston et al., 2014; Almeida Júnior et al., 2016). Os valores de recuperação dos metais da amostra com base no lixiviado para o solo de referência certificado SRM 2709 (San Joaquin) variaram entre 81 e 110%, exceto para o Co (77%) (Tabela 3).

Tabela 3. Recuperação de metais pesados em solo de referência (SRM 2709 San Joaquim) baseado no método 3051A da USEPA.

| Metal | Valor | Valor | Recuperação | Recuperação | Recuperação |
|-------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | determinado | certificado (NIST) ¹ | (determinado) ² | por lixiviado (NIST) ³ | com base no lixiviado ⁴ |
| | mg kg ⁻¹ | | | % | |
| Cu | 28 | 33,9±0,5 | 83 | 81 | 102 |
| Pb | 8,1 | 17,3±0,1 | 47 | 53 | 88 |
| Sb | 1,5 | 1,55±0,06 | 97 | 88 | 110 |
| Cr | 47 | 130±9 | 36 | 41 | 88 |
| Zn | 67 | 103±4 | 65 | 77 | 84 |
| V | 44 | 110±11 | 40 | 44 | 91 |
| Ba | 387 | 979±28 | 40 | 39 | 101 |
| Cd | 0,4 | 0,37±0,002 | 108 | 110 | 98 |
| Ni | 53 | 85±2 | 62 | 77 | 81 |
| Mo | 0,9 | nd | nd | nd | nd |
| Co | 8 | 12,8±0,2 | 63 | 81 | 77 |
| Fe | 25308 | 33600±700 | 75 | 70 | 108 |

⁽¹⁾NIST: National Institute of Standards and Technology; ⁽²⁾% Recuperação (determinado) = (valor determinado/valor certificado) x 100; ⁽³⁾% Recuperação por lixiviado = (mediana lixiviado (NIST)/valor certificado) × 100; ⁽⁴⁾% Recuperação (determinado) base lixiviado = (recuperação determinado/recuperação por lixiviado) × 100; nd Valores não determinados pelo NIST (2002).

Os teores naturais para os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn encontrados na bacia do rio Uruçuí Preto (Tabela 4) são baixos quando comparados aos solos de outros estados (Preston et al., 2014; Almeida Júnior et al., 2016). Os solos predominantes na área de estudos são de origem de rochas sedimentares (siltito, argilito, arenito), que normalmente apresentam teores bem menores de metais pesados, quando comparados aos solos de rochas básicas. As diferenças entre os teores naturais de metais pesados em solos são atribuídas, principalmente, ao material de origem e a fatores pedogenéticos (Paye et al., 2010).

Tabela 4. Concentrações de metais pesados em áreas natural e agrícola da bacia hidrográfica do rio Uruçuí Preto

| | Médias | Mediana | Máximo | Mínimo | DP |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------|---------------|---------------|-----------|
| | -----mg kg ⁻¹ ----- | | | | |
| Solos de Área Natural | | | | | |
| Ba | 8,09 | 4,43 | 38,59 | 1,66 | 8,31 |
| Cd | 0,05 | 0,05 | 0,23 | nd | 0,05 |
| Co | nd | nd | 0,04 | nd | 0,01 |
| Cr | 28,17 | 15,45 | 108,89 | 2,69 | 28,00 |
| Cu | 0,96 | 0,59 | 5,69 | 0,21 | 1,17 |
| Fe | 11386,12 | 7173,65 | 32086,15 | 253,40 | 10090,69 |
| Mo | 0,25 | 0,24 | 0,86 | nd | 0,18 |
| Ni | 0,62 | 0,41 | 1,90 | 0,13 | 0,46 |
| Pb | 1,80 | 0,20 | 9,93 | nd | 2,63 |
| Sb | 0,04 | nd | 0,54 | nd | 0,12 |
| V | 35,88 | 20,08 | 146,70 | 1,53 | 38,82 |
| Zn | 0,35 | nd | 2,41 | nd | 0,64 |
| Solos de Área Agrícola | | | | | |
| Ba | 5,15 | 3,88 | 22,93 | 2,78 | 4,65 |
| Cd | 0,06 | 0,05 | 0,13 | 0,05 | 0,02 |
| Cr | 55,61 | 52,23 | 89,61 | 36,43 | 14,94 |
| Cu | 2,13 | 1,93 | 7,45 | 0,78 | 1,26 |
| Fe | 27043,67 | 26292,08 | 39282,08 | 19084,58 | 5397,39 |
| Mo | 1,33 | 1,26 | 1,86 | 0,86 | 0,31 |
| Ni | 0,96 | 0,75 | 2,55 | 0,45 | 0,57 |
| Pb | 2,66 | 2,1 | 11,03 | 1,33 | 1,76 |
| Sb | 1,55 | 1,56 | 2,26 | 1,06 | 0,33 |
| V | 65,26 | 62,56 | 95,18 | 47,71 | 13,37 |
| Zn | 4,78 | 3,31 | 44,23 | 1,23 | 7,19 |

nd = não detectado.

Observa-se (Tabela 4) que para as áreas agrícolas houve incremento significativo para todos os metais avaliados, mostrando que em solos agrícolas em relação aos solos de área natural, as atividades agrícolas são as principais fontes de contaminação nesses solos. Exceto para o Ba, onde suas maiores concentrações foram encontradas na área natural em relação aos demais metais, estando estritamente relacionado ao material de origem (Biondi et al., 2011), comportamento similar foi observado por (Sena, 2017) em solos de área natural no sudoeste do Piauí, encontrando valor médio Ba superiores aos demais metais.

Os VRQs obtidos pelo percentil 75 (Tabela 5) diferiu da maioria dos valores observados para solos da mesorregião sudoeste do Piauí, foram semelhantes apenas para Sb e Cd, inferiores para Cu, Pb, Zn, Ba, Ni, Mo e Co e em relação a Cr, V e Fe foram superiores (Sena, 2017). Embora a bacia do rio Uruçuí Preto esteja inserida na mesorregião sudoeste do estado, essa diferença ocorre em virtude das diferenças de composições mineralógicas e material de origem do solo que nessa região apresenta como solos oriundos de algumas manchas de rocha de basalto e composição máfica (Sena, 2017), evidenciando a importância do estabelecimento dos VRQs a níveis de bacia hidrográfica.

Tabela 5. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos da bacia hidrográfica do rio Uruçuí (n = 30, exceto para o elemento Fe com n = 28).

| mg kg⁻¹ | n(1) | n(2) | P(75) | P(90) |
|---------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Cu | 30 | 2 | 0,74 | 1,39 |
| Pb | 30 | 2 | 2,73 | 4,35 |
| Sb | 30 | 2 | <LD | <LD |
| Cr) | 30 | 2 | 43,44 | 60,88 |
| Zn | 30 | 1 | 0,46 | 1,28 |
| V | 30 | 1 | 47,83 | 79,2 |
| Ba | 30 | 1 | 9,11 | 17,73 |
| Cd | 30 | 2 | 0,05 | 0,10 |
| Ni | 30 | 2 | 0,80 | 1,12 |
| Mo | 30 | 2 | 0,34 | 0,36 |
| Co | 30 | 1 | <LD | 0,04 |

| | | | | |
|----|----|---|----------|----------|
| Fe | 28 | 1 | 18718,65 | 25773,65 |
|----|----|---|----------|----------|

n(1): total de amostras utilizadas para obter os VRQs; n(2): total de amostras anômalas retiradas através da observação de gráfico boxplot; P(75): VRQ calculado com base no percentil 75; P(90): VRQ calculado com base no percentil 90 <LD: Valor abaixo do limite de detecção.

Os VRQs da bacia do rio Uruçuí Preto determinados para Cu, Pb, Sb, Zn, Ba, Cd, Ni, Mo e Co foram inferiores quando comparados aos estabelecidos por (CETESB, 2001; Almeida Júnior et al., 2016; FEAM, 2013; Preston et al., 2014; Santos & Alleoni, 2012; Biondi et al., 2011). A diferença dos VRQs estabelecidos nos solos da bacia do Uruçuí Preto em relação a outros estados ou mesmo dentro do estado reflete a diversidade dos materiais de origem, distintos processos pedogenéticos na formação dos solos, bem como as características intrínsecas de cada classe de solo e metal analisado. Confirmando assim as exigências preconizadas pelo CONOMA (2009), onde, cada Estado da Federação possa estabelecer os seus próprios VRQs, para fins de monitoramento dos impactos ambientais, em razão da enorme extensão territorial e diversidade de solos do país.

A análise de cluster foi realizada utilizando as concentrações dos metais em solos de áreas naturais (com nenhuma ou minimamente antropizadas) e agrícolas. Estando representados em dendrogramas para cada área avaliada (Figura 2). Cada agrupamento representa o grau de associação existente entre as concentrações de metais pesados em cada área.

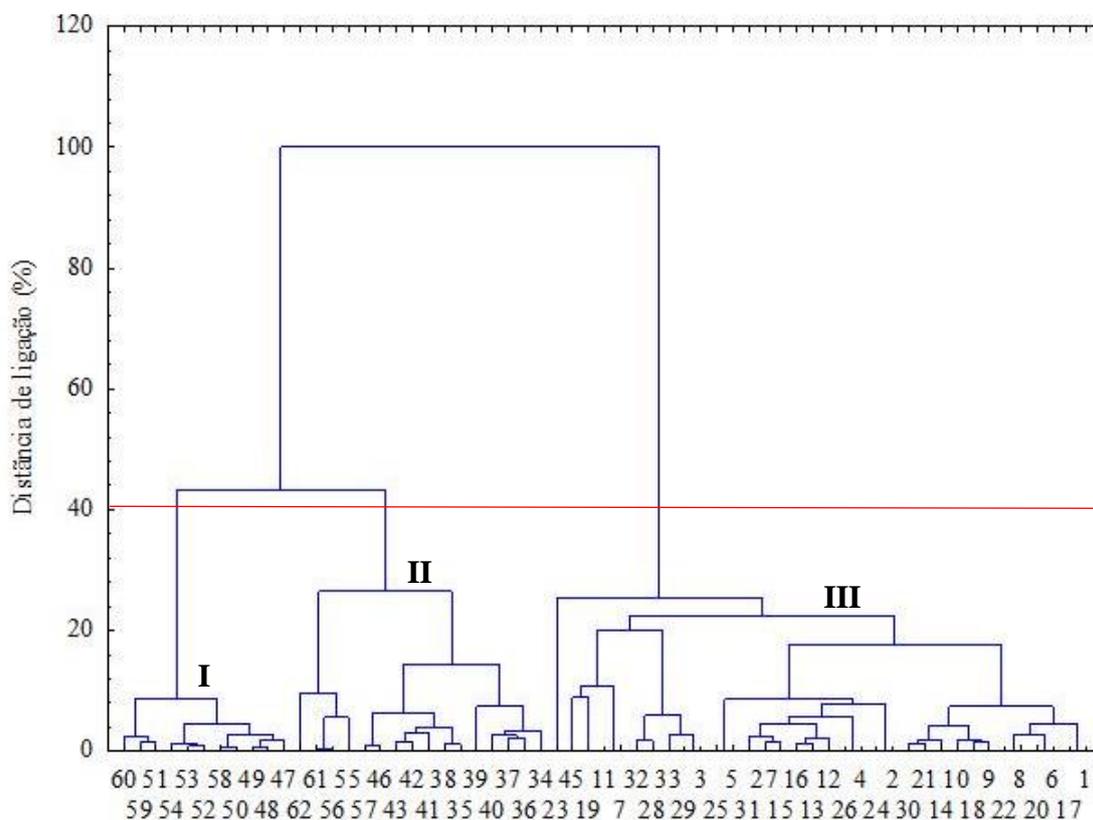


Figura 2. Dendrograma da distribuição dos valores de metais pesados dos solos de referência e solo agrícola da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí (1 a 32 = área agrícola 33 a 62 = natural).

Na Figura 2, observa-se que houve separação entre as áreas naturais em dois grupos (33 a 62) e áreas agrícolas com o terceiro grupo (1 a 32). Para os solos de área natural as concentrações de metais estão relacionadas ao material de origem. Para as amostras 33 e 45 foram deslocadas para o grupo 3 (amostras de áreas agrícolas) esse deslocamento para essas amostras indica que houve um aumento nas concentrações dos metais que pode estar associado tanto ao material de origem ou ainda por influências das atividades agrícolas presentes próximas destas amostras.

Nos solos agrícolas representados com apenas um grupo (Figura 2), observa-se maiores concentrações maiores concentrações de metais. São áreas com grande influência antrópica com a produção de grãos e fibras em larga escala com utilização de defensivos agrícolas com intensa aplicação de fertilizantes, contribuindo para o aporte de forma indireta de metais no solo (Lottermoser, 2009).

Na Figura 3 observa-se os valores de FE dos elementos avaliados. O FE dos metais pesados no solo indica que os valores de Cd e V os classificam como não

contaminadas, com $FE < 1$ (Alagarsamy & Zhang, 2010). O Cd é considerado tóxico mesmo em baixas concentrações, sendo um dos elementos que mais causam problemas ambientais e está presente na composição da maioria dos fertilizantes (Adriano, 2001). No presente estudo, o Cd não apresentou enriquecimento, corroborando os valores observados por Pérez et al. (2002) em solos agrícolas cultivados com vegetais não observaram acréscimo nas concentrações de Cd.

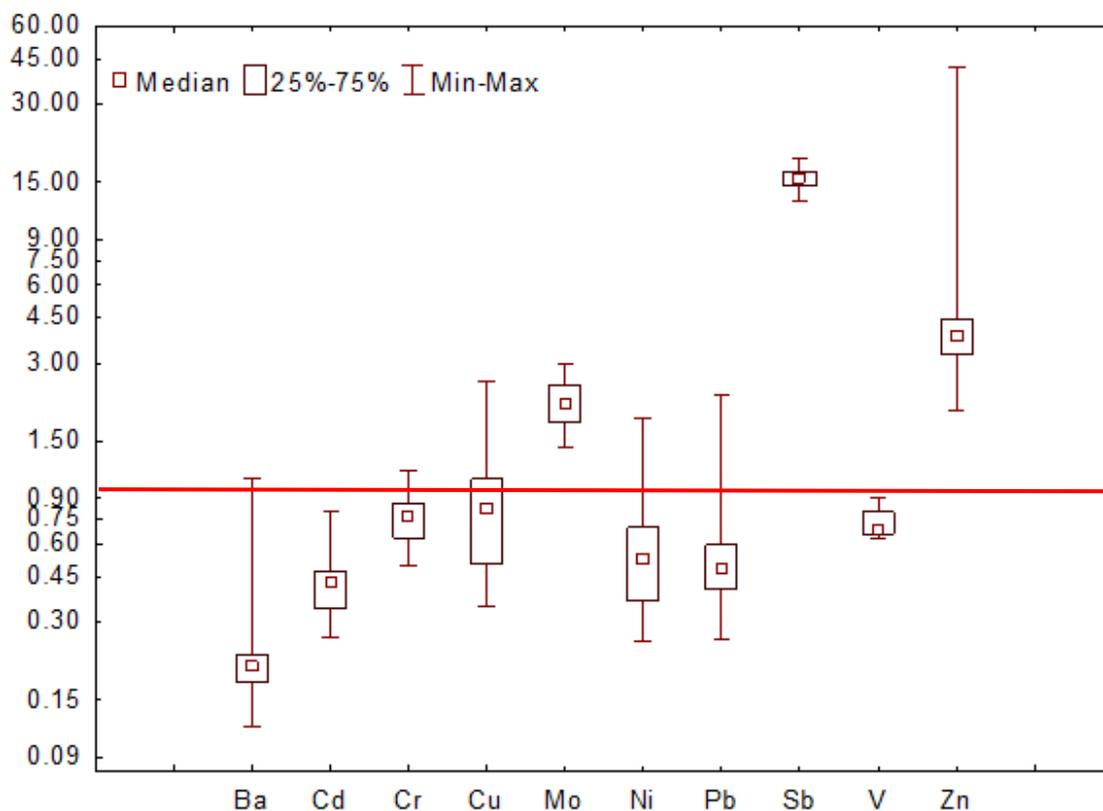


Figura 3. Fator de enriquecimento de Ba, Cd, Co, Cr, Bu, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em áreas agrícolas estabelecidos para a bacia do rio Uruçuí Preto.

De acordo com a classificação geoquímica o V apresenta tendência a formar compostos oxigenados, silicatos, carbonatos e sulfatos, o que representa, possivelmente, para esse elemento está sendo controlado pelo material de origem. (Bech et al., 2005) associaram as concentrações de Cr, V, Ni, Ba e Cu ao material de origem. No entanto, por ser área agrícola com produção agrícola em larga escala, com intenso uso de fertilizantes e defensivos, a tendência é que haja o acúmulo desses metais no solo ao longo dos anos, logo, merecem ser monitorados.

Para Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn, apresentaram $FE > 1$, confirmando a origem antrópica para esses elementos (Figura 4). O uso contínuo de fertilizantes e agrotóxicos nessas áreas contribuíram para o aumento desses elementos para esses solos. A aplicação de fertilizante a longo prazo contribuiu para o aumento das concentrações de metais pesados no solo (Silva et al., 2016; Carvalho, 2011; Mendes et al., 2006).

Outras fontes antrópicas também contribuem para o aumento das concentrações de metais pesados no solo (Micó et al., 2006). O Sb que é um elemento que normalmente se encontra em baixas concentrações no solo, apresentou $FE > 6$ (Figura 4), para (Rubio et al., 2000) considera um solo com contaminação severa.

CONCLUSÕES

Os teores extraídos para os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn nos solos das bacias hidrográficas do rio Uruçuí Preto são menores quando comparados aos solos de outros Estados brasileiros e da região sudoeste do Piauí. As concentrações de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn definidas em cada grupo podem ser utilizadas para avaliar áreas com suspeita de poluição nos solos agrícolas. As práticas agrícolas empregadas nessas áreas estão contribuindo para contaminação desses solos por metais pesados.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO D. C. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Ed. Springer-Verlag, New York, 2001. p.866.

ALAGARSAMY, R.; ZHANG, J. Geochemical characterization of major and trace elements in the coastal sediments of India. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 161, p. 161-176, 2010.

ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P.; BARROS, F. M. R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba State, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 40, p. 1–13, 2016.

ARAÚJO, J. A.; SOUZA, R. F. Aporte antropogênico de metais pesados em sedimentos de corrente de áreas de lixão, urbanizadas e agrícola, em Parelhas-RN, região semiárida do Brasil. *Geografia*, v. 21, n. 3, p. 5-22. 2012.

BECH, J.; TUME, P.; LONGAN, L.; REVERTER, F. Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent municipal districts. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 108, p. 309-322, 2005.

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

CARVALHO, V. G. B. Teores de elementos tóxicos e micronutrientes em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste do Brasil. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 68p. 2011.

CETESB Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental 2012.

CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo São Paulo. p.73. 2001.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

CPRM, Serviço Geológico do Brasil. Mapa Geológico do Estado do Piauí Geologia e recursos minerais do Estado do Piauí, Teresina: Serviço Geológico do Brasil, 2010.

CZARNECKI, S.; DÜRING, R. A. Influence of long-term mineral fertilization on metal contents and properties of soil samples taken from different locations in Hesse, Germany. *Soil*, v. 1, p. 23–33, 2015.

EMATERPI. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado do Piauí. 2013. Embrapa. <https://www.embrapa.br/cerrados> acesso em 2017.

FEAM. Manual de Procedimentos Analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais, v. 23, 2013.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 331p.

LANA, M. C.; LUCHESE, A. V.; BRACCINI, A. L. Disponibilidade de nutrientes pelo fertilizante de liberação controlada Osmocote e composição do substrato para produção de mudas de *Eucalyptus saligna*. Scientia Agraria Paranaensis. v. 9, n. 1, p. 68–81, 2010.

LI, W.; XU, B.; SONG, Q.; LIU, X.; XU, J.; BROOKES, P. C. The identification of Bhotspots of heavy metal pollution in soil-rice systems at a regional scale in eastern China. Science of the Total Environment, v. 472, p. 407–420. 2014.

LOTTERMOSER, B. G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilizers, Noth Queensland, Australia: Geochemical and Pb, Sr and U isotopic composition. Australian Journal of Soil Research, v. 47, p. 311-320, 2009.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 631p.

MENDES, A. M.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. Scientia Agrícola, v. 63, p. 328-332, 2006.

MICÓ, C., RECATALÁ, L., PERIS, M., SÁNCHEZ, J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. Chemosphere, v. 65, p. 863–872, 2006.

Ministério da Agricultura – Soja. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>. Acesso em 2017.

Ministério da Agricultura. [http://www.agricultura.gov.br/Produção e exportação de soja brasileira e o Cerrado](http://www.agricultura.gov.br/Produção_e_exportação_de_soja_brasileira_e_o_Cerrado). Acesso em 2017.

MOLLOY, R.; MCLAUGHLIN, M.; WARNE, M, HAMON, R.; KOOKANA, R.; SAISON, C. Background and scope for establishing a list of prohibited substances and guideline limits for levels of contaminants in fertilizers. CSIRO Land & Water, Technical Report, p. 62. 2005.

NIST - National Institute of Standards e Technology; Certificate. Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2709 San Joaquin Soil Baseline Measurement Gaithersburg, 2011.

NIU, L.; YANG, F.; XU, C.; YANG, H.; LIU, W. Status of metal accumulation in farmland soils across China: from distribution to risk assessment. Environmental Pollution, v. 176, p. 55–62, 2013.

OLIVEIRA, I. P.; KLUTHCOUSKI, J.; SANTOS, R. S. M.; FANCELLI, A. L.; DOURADO NETO, D.; FARIA, C. D. Concentrações residuais de cobre, ferro, manganês e zinco em Latossolo Roxo eutrófico sob diferentes tipos de manejo. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, Goiânia. v. 31, n. 2, p. 97-103. 2001.

PAYE, H. D. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNADES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B.; FRANÇA, M. M. Valores de Referência para metais pesados em solos no Estado Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 1, p. 2041–2051, 2010.

PÉREZ, C.; MARTÍNEZ, M. J.; VIDAL, J.; NAVARRO, C. Proposed reference values for heavy metals in calcareous fluvisols of the Huerta de Murcia (SE Spain). In: *Sustainable use and management of soils in arid and semiarid regions* (Fáz A., Ortiz R., Mermut A.R., eds). Quaderna Editorial, Cartagena, Murcia, Spain, p. 495-496, 2002.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S.; SILVA, W. R.; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 3, p. 1028–1037, 2014.

RUBIO, B.; NOMBELA, M. A.; VILAS, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40, p. 968-98, 2000.

SANTOS, S. S. N. dos. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. Dissertação (mestrado) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, p. 101, 2011.

SENA, A. F. S. Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí. Dissertação (mestrado) – pós-graduação em ciência do solo - Universidade Federal do Piauí, 2017.

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, F. L.; LIMA, L. H. V. Soil contamination by metals with high ecological risk in urban and rural areas. *International Journal of Environmental Science and Technology*, p. 13, 2016.

SILVA, J. B. L.; SOUSA, P. A.; SOUZA, K. B.; ALMEIDA, K. N. S.; PIRES, L. C. Evolução temporal do desmatamento na Bacia do Riacho da Estiva, Piauí. *Engenharia na agricultura*, v.23, n. 4, p. 363-370 2015.

SUDENE. Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste – Dados Pluviométricos mensais do Nordeste – Série pluviométrica 5. Estado do Piauí. Recife, 1990. 239p.

SUN, C.; LIU, J.; WANG, Y.; SUN, L.; YU, H. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere*, v. 92, p. 517–523, 2013.

United States Environmental Protection Agency - USEPA. Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils [internet]. Washington, DC:

1998 [acesso em junho de 2017]. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>.

YANG, P.; YANG, M.; MAO, R.; SHAO, H. Multivariate statistical assessment of heavy metals for agricultural soils in northern China. *The Scientific World Journal*, p. 1–7, 2014.