

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

**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA
METAIS PESADOS EM SOLOS DA MESORREGIÃO SUDOESTE DO
ESTADO DO PIAUÍ**

ANTONNY FRANCISCO SAMPAIO DE SENA

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 E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA
METAIS PESADOS EM SOLOS DA MESORREGIÃO SUDOESTE DO
ESTADO DO PIAUÍ**

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. Clístenes Williams Araújo
do Nascimento

BOM JESUS - PI

2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Bom Jesus
Serviço de Processamento Técnico

S474t Sena, Antony Francisco Sampaio de.

Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí. / Antony Francisco Sampaio de Sena. – 2017.

42 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Bom Jesus-PI, 2017.

Orientação: “Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat”.

1. Valores orientadores. 2. Micronutriente. 3. Elementos traços. 4. Contaminação do solo. I. Título.

CDD 631.43

ANTONNY FRANCISCO SAMPAIO DE SENA

**TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA
METAIS PESADOS EM SOLOS DA MESORREGIÃO SUDOESTE DO
ESTADO DO PIAUÍ**

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 02 de março de 2017

Profº. Dr. Julian Junio de Jesus Lacerda (CPCE/UFPI)

Profº. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva (CPCE/UFPI)

Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva (Externo a instituição)

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

(Orientador)

BOM JESUS - PI

2017

BIOGRAFIA

Antonny Francisco Sampaio de Sena, filho de Salma Rêgo de Sampaio e Francisco das Chagas Nunes de Sena, nasceu em 26 de junho de 1987, na cidade de Teresina – PI. Graduou-se em Engenharia Agrônômica em abril de 2011 pela Universidade Estadual do Piauí. Ainda em 2011 ingressou no Curso de Especialização em Fitotecnia da mesma instituição, obtendo o título de Especialista em fevereiro de 2013. Atuou como extensionista rural e tutor presencial da Rede E-TEC Brasil em vários municípios da região centro-norte do Piauí. Em março de 2015 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal do Piauí – Campus Professora Cinobelina Elvas na cidade de Bom Jesus – PI.

“Curar a terra e purificar o espírito são a mesma coisa”

Masonobu Fukuoka

À minha família;
Ao Grupo de Pesquisa MARS;
Aos funcionários do Campus Prof^a. Cinobelina Elvas;
Ao Estado do Piauí;
DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus em todas as suas formas;

À Universidade Federal do Piauí pela contribuição ao meu crescimento profissional e pessoal;

À minha família, em especial aos meus pais Salma e Francisco, minha irmã Sabrynne, minha sobrinha Ana e minha avó Arabela, por me fornecerem toda a estrutura emocional e educacional;

À minha namorada e amiga Mayra pelo carinho e compreensão, durante todo o período de pós-graduação, mesmo a distância sempre me dando seu apoio;

Ao meu orientador, Cácio Luiz Boechat, pela confiança, amizade e pelos ensinamentos;

Aos membros do grupo de pesquisa MARS pela amizade e por tornarem mais divertido o universo da pesquisa científica, especialmente aos meus irmãos de mesmo orientador Ana Clecia, Aurino, Sarah e Lizandra;

Aos amigos de pós-graduação, em especial aos amigos de turma e as amigas de república Nayana e Keilane;

A todos os professores do PPGSNP e ao secretário Ednaldo;

Aos membros das minhas bancas de qualificação e defesa;

Aos membros do Grupo de Pesquisa de Química Ambiental do Solo da UFRPE, em especial ao Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento pela co-orientação e apoio nas análises químicas do trabalho;

À empresa MMinox pelo fornecimento de ferramentas para as coletas de solo;

À Direção do Campus e toda a equipe do setor de transportes do CPCE pelo apoio ao projeto;

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

E a todos que direta ou indiretamente tenham contribuído para a realização deste trabalho.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS!

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	I
GENERAL ABSTRACT	II
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO GERAL	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 MESORREGIÃO SUDOESTE DO PIAUÍ.....	14
2.2 METAIS PESADOS NO SOLO.....	15
2.3 TEORES NATURAIS E VALORES ORIENTADORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS	16
2.4 VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE.....	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20
CAPÍTULO 2	
TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DA MESORREGIÃO SUDOESTE DO ESTADO DO PIAUÍ.....	23
RESUMO.....	23
ABSTRACT.....	24
INTRODUÇÃO	25
MATERIAL E MÉTODOS.....	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
CONCLUSÕES.....	39
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	41

RESUMO GERAL

SENA, ANTONNY FRANCISCO SAMPAIO DE. **Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos da mesorregião sudoeste do Estado do Piauí.** 2017. 41p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

A mesorregião sudoeste do Estado do Piauí é tida como umas das áreas mais promissoras para produção de grãos no Brasil. A ocupação de novas áreas, o crescimento populacional e a alta demanda por insumos industrializados são comuns na cadeia produtiva do agronegócio. No entanto, práticas como o uso de agroquímicos, utilização de maquinários e o descarte de resíduos gerados pela população são uma ameaça ao equilíbrio ambiental, em especial para o solo, que se torna receptor e acumulador desses resíduos, muitas vezes ricos em elementos potencialmente tóxicos como os metais pesados. Esses metais, quando presentes em quantidades maiores que as naturalmente encontradas em um determinado ecossistema podem interferir nos processos naturais, tornando-se um risco à saúde de plantas, animais e humanos. Sendo assim, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução nº 420 de 2009, determinou que cada estado da federação determinasse, a partir dos teores naturais de metais no solo, os respectivos Valores de Referência de Qualidade (VRQs), para auxiliar os órgãos de controle ambientais na fiscalização, legislação e planejamento ambiental de áreas sob risco de contaminação por metais pesados em cada estado do território brasileiro. Este trabalho teve como objetivo determinar os teores naturais e estabelecer os VRQs de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn para a mesorregião sudoeste do estado do Piauí. Foram coletadas 116 amostras de solo, representando as diferentes características da área de estudo, levando-se em conta 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 meio de métodos estáticos descritivos e após a retirada de valores anômalos com auxílio de gráficos “boxplot” os VRQs foram estipulados. Em geral os solos da mesorregião sudoeste do Piauí apresentaram teores de metais pesados menores que os encontrados em outros estados brasileiros, o que atesta a necessidade de regionalização dos VRQs, como determina o Conselho Nacional do Meio Ambiente. Esses resultados irão proporcionar o suporte científico necessário para que os órgãos de monitoramento ambiental do Piauí possam monitorar a qualidade dos solos da mesorregião sudoeste do estado.

Palavras-chave: valores orientadores, micronutriente, elementos traços, contaminação do solo

¹ Orientador: Cácio Luiz Boechat – UFPI/Bom Jesus

GENERAL ABSTRACT

SENA, ANTONNY FRANCISCO SAMPAIO DE. **Natural contents and quality reference values for heavy metals in soils of the southwest mesoregion of the state of Piauí. 2017.** 41p. Dissertation (Masters in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Piauí. PI¹

The Southwest mesoregion of Piauí state is considered one of the most promising areas for grain production in Brazil. The occupation of new areas, the population growth and the high demand for industrialized inputs are common in the agribusiness productive chain. However, practices such as the use of agrochemicals, the use of machinery and the disposal of waste generated by the population are a threat to the environmental balance, especially the soil, which becomes the receptor and accumulator of these wastes, often rich in potentially toxic elements such as heavy metals. These metals, when present in larger amounts than naturally found in a given ecosystem can interfere with natural processes, making them a health risk to plants, animals and humans. Accordingly, the National Environmental Council (CONAMA), through Resolution 420 of 2009, determined that each state of the federation determine from the natural levels of metals in the soil the respective Reference Values of Quality (QRVs), for to assist environmental control agencies in the inspection, legislation and environmental planning of areas under heavy metal contamination risk in each state of Brazil. The objective of this work was to determine the QRVs of the metals Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn for the south-west mesoregion of the state of Piauí. A total of 116 soil samples were collected, representing the different characteristics of the study area, taking into account geology, pedology, relief and vegetation. The extracts were obtained by USEPA digestion method 3051A and the metal contents in the samples were determined by optical emission spectrometry (ICP-OES). The data were analyzed using descriptive static methods and after the anomalous values were removed with boxplot graphs the QRVs were stipulated. In general, the soils of the southwestern mesoregion of Piauí presented lower heavy metal contents than those found in other Brazilian states, which testifies to the need for regionalization of QRVs, as determined by the National Environmental Council. These results will provide the scientific support necessary for the environmental monitoring agencies of Piauí to monitor the quality of the soils of the southwest mesoregion of the state.

Key words: guiding values, micronutrients, trace elements, soil contamination

¹ Adviser: Cácio Luiz Boechat – UFPI/Bom Jesus

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

O solo é um recurso natural regulador da qualidade ambiental que desempenha importantes papéis na manutenção da sustentabilidade de diversas atividades econômicas, como por exemplo, a agricultura e a pecuária, que além de produzirem alimentos e gerar empregos, também promovem alterações físicas, químicas e biológicas no solo, causadas por práticas como desmatamento, aplicação de agroquímicos e até mesmo a deposição de materiais oriundos da rede sanitária de regiões urbanas, com a utilização de lodo de esgoto como fertilizantes.

Esse modelo de produção tem causado grande alteração na qualidade dos solos, influenciando inclusive no desempenho das funções naturais deste, como sua capacidade de nutrir e sustentar a vida vegetal e animal, armazenar água, entre outros. Isso fundamenta a percepção de que os solos contaminados podem ser fonte para contaminantes de corpos d'água e introdutores de contaminantes na cadeia alimentar. Baseado neste contexto, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de entender o comportamento desses contaminantes nos solos, a fim de monitorar e mitigar impactos ambientais (MICÓ et al., 2007; BIONDI et al., 2011).

O termo “metais pesados” é utilizado para denominar um grupo de elementos químicos heterogêneos que inclui metais e metalóides que apresentem características nocivas e atuem como contaminantes que podem causar impactos ambientais nos solos, com alta persistência.

Estes elementos encontram-se naturalmente nos solos, são originários das rochas matrizes e são constituintes naturais dos minerais primários, ocorrem normalmente em baixas concentrações, tornando baixos ou muito baixos os riscos aos seres vivos. Porém a interferência de atividades antrópicas pode alterar as concentrações desses elementos, de forma a se acumularem, ocasionando riscos à saúde humana e ao equilíbrio natural dos ecossistemas (RAMOS-MIRAS et al., 2011).

No estado do Piauí este cenário é facilmente encontrado na mesorregião Sudoeste, que abrange grandes áreas do bioma Cerrado, apresentando árvores de porte médio, solos profundos e de boa drenagem, o que propicia a mecanização das áreas e atrai uma série de investidores do agronegócio. No entanto, desde que se abriram as primeiras áreas para exploração agrícola, o desmatamento e o despejo de insumos agrícolas nos solos do

sudoeste piauiense aumentam a cada ano, o que gera preocupação para os órgãos de controle ambiental, para a população e para o meio ambiente que já dá sinais dos efeitos da exploração, como áreas em processo de desertificação (PFALTZGRAFF et al., 2010).

Os órgãos de monitoramento ambiental têm encontrado dificuldade em diagnosticar se uma área com elevados teores de metais pesados está, ou não, contaminada. Pois, sem o levantamento prévio dos teores naturais daquela área, levando em conta todas as suas características edafoclimáticas, não é possível afirmar se houve ou não incremento nos teores de metais pesados. Isso demonstra a importância de se realizar levantamentos de teores naturais desses elementos nos diferentes tipos de solos distribuídos em uma determinada região, a fim de comparar se este elemento está ou não com valores que o classifiquem como contaminante ou poluidor (COSTA, 2013).

No Brasil, a exemplo de outros países como Estados Unidos, Polônia e China, percebeu-se a importância de se monitorar, para atuar de forma preventiva quanto à contaminação de solos por metais pesados. No ano de 2009 foi estabelecida uma legislação nacional sobre teores permissíveis de metais em solos que reconhece a importância das diferenças regionais quanto a esses teores. A legislação recomenda a utilização de três valores orientadores distintos: Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Esses valores são baseados na análise de solos sob condições naturais (com mínima interferência antrópica) e em análise de risco no caso dos VPs e VIs.

A determinação dos teores naturais de metais pesados em solos é o primeiro passo para o estabelecimento dos valores orientadores de qualidade do solo, essencial para o monitoramento e intervenção legal condizente com a realidade local, evitando intervenções inadequadas que incorram em prejuízos ambientais, econômicos e sociais. Diante dessa relevância, este trabalho teve por objetivo determinar os teores naturais de metais pesados em solos da Mesorregião Sudoeste do Piauí e por meio destes estabelecer os VRQs com base nos percentis 75 e 90 como preconiza o CONAMA, a fim de fornecer informações capazes de auxiliar os órgãos de controle ambiental na fiscalização e planejamento de ações mitigadoras de processos de contaminação e poluição do solo.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Mesorregião sudoeste do Piauí

O estado do Piauí é localizado na região Nordeste do Brasil e pode ser administrativamente dividido em quatro mesorregiões. Sendo elas: Norte, Centro-Norte, Sudeste e Sudoeste. A mesorregião objeto de estudo desse trabalho é a Sudoeste.

O Piauí tem aproximadamente 85% do seu território inserido no domínio das rochas sedimentares fanerozóicas, o restante está ocupado por rochas metamórficas e ígneas. Essas rochas constituem o embasamento cristalino da Bacia Sedimentar do Parnaíba, onde está incluída quase toda a mesorregião Sudoeste. O clima predominante é o tropical, com temperatura média anual de 26 °C e estações secas bem definidas (PFALTZGRAFF; TORRES; BRANDÃO, 2010).

As atividades do setor de prestação de serviços contribuem com cerca de 60% na composição do PIB do estado do Piauí. Enquanto que o setor de agricultura responde por 24,27%, ficando a indústria de transformação, indústria da construção civil, energia e pecuária, respectivamente, com 5,41%, 3,15%, 3,95% e 0,20%. A indústria extrativa mineral contribui com 5,56% (CEPRO, 2016).

As vegetações predominantes são o Cerrado e a Caatinga, intercaladas por áreas de transição. As principais classes de solo encontradas são Latossolos, Neossolos e Argissolos (IBGE, 2007).

A mesorregião sudoeste piauiense abriga as principais áreas de produção agrícola do estado e é integrada por seis microrregiões: Alto Médio Gurguéia, Alto Parnaíba Piauiense, Bertolínia, Chapadas do Extremo Sul Piauiense, Floriano e São Raimundo Nonato. Formada por 62 municípios, detém cerca de 51% da área total do território piauiense (SILVA FILHO, 2010; IBGE, 2011).

Nos últimos anos o Sudoeste Piauiense tem experimentado um forte desenvolvimento econômico e tecnológico, em decorrência do crescimento da produção e industrialização da soja. A importância dessa mesorregião para o estado se dá principalmente por seu potencial agrícola, o que a torna alvo de importantes investimentos, mas a coloca em situação de vulnerabilidade em relação à contaminação e ao desequilíbrio ecológico causado por atividades antrópicas, sendo o solo, o mais impactado por estes processos (SILVA FILHO, 2010). Logo, o estabelecimento de VRQs

para metais pesados no solo é de fundamental importância para que esta região possa planejar seu desenvolvimento de maneira mais precisa.

2.2 Metais pesados no solo

O solo é um reservatório ambiental, capaz de armazenar água, nutrientes e micro-organismos importantes para o equilíbrio dos mais diversos ecossistemas. A manutenção da qualidade do solo é frequentemente discutida pela comunidade científica, pois, com essa mesma capacidade de armazenamento, os solos também acumulam substâncias e elementos potencialmente tóxicos, como os metais pesados (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

São denominados metais pesados os elementos químicos com densidade acima de 6 g cm^3 (KABATA-PENDIAS, 2011). Embora esta não seja a nomenclatura mais correta para algumas dessas substâncias, ela é mundialmente utilizada para se referir a elementos que estão constantemente relacionados a processos de contaminação e toxidez de ecossistemas e seres vivos. Outros termos utilizados são elementos-traço, micronutrientes e metal tóxico. No entanto, para se referir a um grupo heterogêneo de elementos presentes em uma amostra de solo, nenhuma das alternativas classificará adequadamente todos os elementos, que podem ser metais, metalóides, elementos essenciais ou tóxicos, dependendo inclusive de suas concentrações (MATTOS, 2014).

As diferentes concentrações de metais pesados encontradas nos solos dependem principalmente do material que deu origem àquele solo. Essa afirmação é facilmente comprovada quando a formação de determinado solo acontece sobre o seu respectivo material de origem “*in situ*”. Por outro lado, nos solos formados sobre um local de acúmulo de sedimentos, essas semelhanças são enfraquecidas pela ação do intemperismo e novos elementos são adicionados, vindos do sedimento de outras rochas (CARVALHO; VILAS-BÔAS; FADIGAS, 2013).

Mesmo sendo comum que os teores naturais de metais pesados em solos correlacionem-se com os seus respectivos materiais de origem, estes podem ainda sofrer uma série de modificações, passando por incrementos e perdas, transformações químicas, processos de adsorção, precipitação, oxidação, dentro outros. Estas variações ocorrem graças aos processos pedogenéticos atuantes na formação do solo e são determinantes para a disponibilidade e concentrações finais de metais pesados no solo (PAYE et al., 2010; HUGEN et al., 2013).

Por exercer naturalmente uma função tampão que promove a retenção de metais pesados, o solo desempenha papel de controlador do transporte desses elementos e outras substâncias para os seus distintos compartimentos, assim como, para a atmosfera, hidrosfera e biosfera. O que além de propiciar levantamentos periódicos de teores e acúmulo de substâncias potencialmente tóxicas, permite ainda que elas sejam repassadas para a cadeia trófica, causando desequilíbrios no meio ambiente (RIBEIRO, 2013).

Uma outra origem de metais pesados em solos se dá de forma antropogênica, ou seja, através das atividades desempenhadas pelos seres humanos. O crescimento populacional, o conseqüente aumento do consumo e a exploração de matérias primas, aliados ao desenvolvimento agrícola e industrial, acabam por gerar uma grande quantidade de resíduos que podem apresentar altos teores de metais pesados (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009; HUGEN et al., 2013).

Logo, as necessidades humanas têm causado efeitos muito graves aos solos, ocasionando a contaminação química destes, graças à disposição inadequada dos mais diversos tipos de resíduos, muitas vezes ricos em metais pesados, o que faz com que seja extremamente importante o desenvolvimento de ferramentas que auxiliem no controle, prevenção e remediação de atividades poluidoras do solo (HORCKMANS et al., 2005; KABATA-PENDIAS, 2011).

Sabe-se que a grande quantidade de metais pesados em produtos agroquímicos utilizados na agricultura comercial, bem como a intensificação de atividades antropogênicas em áreas antes inexploradas, tende a modificar também os elementos constituintes daquele ambiente.

Biondi (2010) realizou coletas e análises de solos do estado de Pernambuco e concluiu que dentre os vários elementos avaliados, apenas o Cu, Ni e Co puderam ter suas quantidades diretamente ligadas ao material de origem, assim como um comportamento diferenciado também para o Cd e o As, uma vez que suas interações com outros metais e com a fração argila do solo não obedecem às mesmas características dos outros elementos avaliados. Dessa forma, o controle da contaminação no solo é fundamental, e é sempre realizado com base na comparação dos teores de metais pesados encontrados em áreas sob suspeita de contaminação com valores de referência (FADIGAS et al., 2006).

2.3 Teores naturais e valores orientadores de metais pesados em solos

Para determinar se um solo está ou não contaminado com algum elemento potencialmente tóxico, faz-se necessário a comparação com valores de referência de qualidade, também conhecidos como valores orientadores ou “backgrounds”. Essas concentrações são definidas a partir da concentração natural desses elementos em solos que apresentem baixa influência antrópica (MICÓ et al., 2007).

Os teores naturais são o primeiro passo para a obtenção dos valores orientadores. Seu conhecimento fornece uma referência capaz de auxiliar na definição de áreas que necessitam de estudos mais detalhados, no planejamento de estratégias preventivas e no fornecimento de informações para diversas áreas como pesquisa, exploração e proteção ambiental, evitando identificações errôneas sobre a contaminação de um solo, o que pode gerar prejuízos econômicos e sociais (HORCKMANS et al., 2005).

Os processos naturais de formação do solo, bem como sua mineralogia, classe textural, teor de matéria orgânica e pH são determinantes para as concentrações naturais de metais pesados em solos. Em consequência disso, os teores naturais de um determinado país ou região não deve ser utilizado em outro, assim sendo, muitos países passaram a sugerir diferentes metodologias para a obtenção de valores orientadores.

Holanda e Alemanha foram os primeiros países a abordar o tema de forma mais técnica com publicações e estudos mais detalhados acerca da proteção do solo (SWARTJES et al., 2012). Vários países como a França, Espanha, Suécia e Itália deram sequência à valorização deste assunto, estabelecendo legislações próprias que reafirmam a importância da preservação do solo para os níveis antes empregados apenas à água e ao ar (BINI et al., 2011; RAMOS-MIRAS et al., 2011; JENNINGS, 2013).

É preciso ressaltar que os teores naturais obtidos com base em amostragem de solos de áreas de pouca influência antrópica são úteis apenas para inferir padrões regionais em larga escala e apontar possíveis anomalias, mas não podem ser utilizados para avaliar variações geoquímicas de forma mais detalhada, sendo necessário nestes casos, um estudo mais detalhado para detectar a fonte de tais variações (HORCKMANS et al., 2005).

Nos Estados Unidos, uma preocupação recorrente com os problemas causados por áreas contaminadas acabou por levar o país a criar uma série de medidas para a avaliação de solos contaminados em três diferentes abordagens: residencial, industrial e agrícola. As técnicas de quantificação de metais pesados foram uma importante contribuição obtida nesse período. A elaboração de métodos como o 3050, 3051 A e 3052 desenvolvidos pela

Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) tornaram-se referência para análises de metais pesados em amostra de solo (USEPA, 1998).

Embora o Brasil tenha definido alguns critérios e valores orientadores nacionais de qualidade para o solo quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas, como o levantamento feito pela CETESB para solos do estado de São Paulo em 2001, as dimensões do país, assim como sua diversidade pedológica e geológica não permitem a utilização de um único valor de referência. Considerando ainda que os processos pedogenéticos podem sofrer especificidades locais, se percebe a necessidade de explorar e estabelecer valores de referência de acordo com as características edafoclimáticas de cada estado (CONAMA, 2009, CETESB, 2016).

Portanto, de acordo com a Resolução nº420/2009, proposta pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os valores orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo. A Resolução estabelece ainda que os valores orientadores são classificados em três grupos: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI).

O Valor de Referência de Qualidade ou VRQ corresponde à concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos, devendo ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo.

Valor de Prevenção (VP) é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais. É predeterminado pelo CONAMA e sua utilização se dá por meio de medidas educativas e penalização do responsável por possíveis alterações no ambiente.

Valor de Investigação (VI) é a concentração de metais pesados no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. Para o solo, é calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana em diferentes contextos: agrícola, residencial e industrial. Quando ultrapassados os Valores de Intervenção, ações imediatas devem ser tomadas devido à constatação de um risco potencial de efeito deletério à saúde humana (CONAMA, 2009).

2.4 Valores de referência de qualidade

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) baseou-se nas experiências ocorridas na Holanda e na Alemanha e publicou a primeira lista, em território brasileiro, contendo VRQs para metais pesados em solos (CASARINI et al., 2001).

O CONAMA utilizou o trabalho desenvolvido pela CETESB como base para estabelecer normas e critérios para licenciamentos de atividades efetivas ou potencialmente poluidoras a serem concedidos pela federação, pelos estados e municípios, bem como, para outras atribuições legais e para decretar, através da Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009, que cada estado da federação seria responsável pela elaboração dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ's) para metais pesados nos seus respectivos territórios, estabelecendo um prazo de até quatro anos para a confecção da lista com os valores para cerca de 19 elementos, entre metais, metalóides e metais de transição (CONAMA, 2009).

Nos anos seguintes vários estados brasileiros determinaram seus VRQs para metais pesados em solos, seguindo a determinação da resolução do CONAMA. Os estados de Minas Gerais (CAIRES, 2009), Mato Grosso e Rondônia (SANTOS, 2011), Pernambuco (BIONDI et al., 2011), Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014) e Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016) apresentaram seus VRQs e constataram os diferentes comportamentos na presença e quantidade de metais pesados em solos, assim como nas diferentes classes de solos existentes no território brasileiro.

O estado do Piauí vem enfrentando processos regulares de desmatamento nas últimas décadas. Devido à exploração econômica do cerrado, mais amplamente praticada na região sul do estado, onde a agricultura é praticada em larga escala objetivando a produção de grãos, o que demanda a utilização de produtos industrializados, muitas vezes contendo metais pesados em sua composição, como ocorre nos fungicidas, inseticidas e adubos.

Também há uma intensificação do crescimento populacional oriundo dessas e outras atividades, tornando essencial que o estado estabeleça seus VRQs antes que se tornem escassas as áreas de mínima influencia antrópica (PFALTZGRAFF; TORRES; BRANDÃO, 2010; BUSCHLE, 2013).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. de; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. de; BARROS, F. M. do 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.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos Metais Pesados. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 249–312.
- 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**, v. 109, n. 1–3, p. 125–133, 2011.
- 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.
- BUSCHLE, B. N. **Valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos da planície litorânea do estado do paraná**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- CAIRES, S. M. De. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de minas gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade**. 2009. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.
- CARVALHO, S. R.; VILAS-BÔAS, G. S.; FADIGAS, F. S. **Concentrações naturais de metais pesados em solos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras**. Cadernos de Geociências, v. 10, n. 2, p. 97–107, 2013.
- CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L.; LEMOS, M.; LEMOS, M. M. B. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**; Série Relatórios Ambientais. 2001.
- CEPRO. Conjuntura Econômica 2016 - **Boletim Analítico Terceiro Trimestre**. Disponível em: <<http://www.cepro.pi.gov.br/conjuntura.php>>. Acesso em: 20 fev. 2017.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente - **Resolução no 420**, de 28 de dezembro de, 2009.
- COSTA, W. P. L. B. DE. **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.
- FADIGAS, F. D. 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. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006.
- HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: A case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, v. 59, n. 3, p. 279–304, 2005.

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**. n. 49, p. 622–628, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Manual técnico de pedologia** 2a edição. 2. ed. [s.l.] Rio de Janeiro, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo demográfico 2010 retratos do Brasil e do Piauí**. 1. ed. Teresina: Teresina - Piauí, 2011.

JENNINGS, A. A. Analysis of worldwide Regulatory Guidance Values for less frequently regulated elemental surface soil contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 561–585, 2013.

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

MATTOS, A. G. de. **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.

MICÓ, C.; PERIS, M.; RECATALÁ, L.; SÁNCHEZ, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. **Science of the Total Environment**, v. 378, n. 1–2, p. 13–17, 2007.

NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Valores orientadores da qualidade do solo para metais. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. 9. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. p. 290.

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 do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 1, p. 2041–2051, 2010.

PFALTZGRAFF, P. A. dos S.; TORRES, F. S. de M.; BRANDÃO, R. de L. **Geodiversidade do estado do Piauí**. Recife: Serviço Geológico do Brasil- CPRM, 2010.

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

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.

RIBEIRO, M. **Contaminação do solo por metais pesados**. 2013. Dissertação (Mestrado) Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias - Lisboa, 2013.

SANTOS, S. S. N. dos. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. Dissertação (mestrado) ESALQ - Piracicaba, 2011.

SILVA FILHO, L. A. da. **Piauí: Uma política de Planejamento**. Recife: Comunigraf Editora, 2010.

SWARTJES, F. A.; RUTGERS, M.; LIJZEN, J. P. A.; JANSSEN, P. J. C. M.; OTTE, P. F.; WINTERSEN, A.; BRAND, E.; POSTHUMA, L. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. **Science of the Total Environment**, v. 427–428, p. 1–10, 2012

CAPÍTULO 2

TEORES NATURAIS E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DA MESORREGIÃO SUDOESTE DO ESTADO DO PIAUÍ

RESUMO

SENA, ANTONNY FRANCISCO SAMPAIO DE. **Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí.** 2017, Cap. 2, p. 23-41p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

A mesorregião sudoeste do Piauí está entre as mais promissoras áreas agrícolas do território brasileiro. As práticas e intervenções intrínsecas à atividade agrícola de larga escala podem alterar os solos, sobretudo do ponto de vista químico. Neste cenário, o estudo dos teores naturais de metais pesados, assim como, o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQs) nessa região, são de fundamental importância para a manutenção da qualidade do solo. Essas informações auxiliam no monitoramento e tomada de decisões por parte das agências e órgãos de controle ambiental. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estabelecer as concentrações naturais e os VRQs para os metais Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí, Brasil. As amostras foram coletadas em 116 locais com áreas de vegetação nativa ou de baixa interferência antrópica, as mesmas foram digeridas utilizando o método 3051A da USEPA e os metais foram determinados por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES). Os resultados foram analisados por meio de métodos estatísticos descritivos e os valores anômalos foram retirados com base na interpretação de gráficos do tipo “boxplot”. As baixas concentrações de metais pesados em solos do sudoeste do Piauí são explicadas pelas baixas concentrações desses metais em seus respectivos materiais de origem, com concentrações médias decrescendo na seguinte ordem (mg kg^{-1}): Fe (9.460) > V (27,75) > Cr (21,57) > Ba (20,25) > Pb (3,89) > Cu (3,11) > Ni (2,14) > Zn (1,76) > Co (1,15) > Sb (0,31) > Mo (0,29) > Cd (0,07). Os VRQs estipulados para os solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí obtidos com base no percentil 75 foram (mg kg^{-1}): Ba (15,35), Cd (0,07), Co (0,30), Cr (22,14), Cu (2,37), Fe (11.890), Mo (0,45), Ni (1,54), Pb (5,04), Sb (<0,02), V (30,97) e Zn (2,89). Em geral, os solos apresentam teores de metais pesados menores que os encontrados em outros estados brasileiros, o que atesta a necessidade de regionalização dos VRQs, como determina o Conselho Nacional do Meio Ambiente. Esses resultados irão proporcionar o suporte científico necessário para que os órgãos de monitoramento ambiental do Piauí possam monitorar a qualidade dos solos da mesorregião sudoeste do estado.

Palavras-chave: valores orientadores, geoquímica, elementos traços, micronutriente.

ABSTRACT

SENA, ANTONNY FRANCISCO SAMPAIO DE. **Natural contents and quality reference values for heavy metals in soils of the southwest mesoregion of the state of Piauí.** 2017. Cap. 2, p. 23-41p. Dissertation (Masters in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Piauí. PI¹

The southwest mesoregion of Piauí is among the most promising agricultural areas of the Brazilian territory. Practices and interventions intrinsic to large-scale agricultural activity can be solved, especially from a chemical point of view. In this scenario, the establishment of Quality Reference Values (QRVs) in this region are of fundamental importance for soil quality maintenance. Those information helps the monitoring and decision making by agencies and environmental control agencies. Thus, the objective of this work is to establish as natural concentrations and QRVs for metals Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn in soils of the southwestern mesoregion of the state of Piauí, Brazil. As samples were collected at 116 sites with native vegetation or low anthropogenic interference, such as from an axis, say, using the USEPA method 3051A and the metals were determined by optical emission spectrometry (ICP-OES). The results were analyzed using descriptive statistical methods and the anomalous values were extracted based on the interpretation of boxplot type graphs. The lowest concentrations of heavy metals in soils of southwestern Piauí are explained by the low concentrations of metals in their source materials, with average concentrations decreasing in the following order (mg kg^{-1}): Fe (9,460) > V (27,89) Ni (2.14) > Zn (1.76) > Co (1.25) > Pb (3.89) > Cr (21.57) > Sb (0.31) > Mo (0.29) > Cd (0.07). The QRVs stipulated for soils of the southwest mesoregion of the state of Piauí obtained on the basis of no 75th percentile was (mg kg^{-1}): Ba (15.35), Cd (0.07), Co (0.30), Cr (22.24), Cu (2.37), Fe (11.890), Mo (0.45), Ni (1.54), Pb (5.04), Sb (<0.02), V (30,97) and Zn (2.89). In general, the electronic systems of smaller heavy metals that were found in other Brazilian states, which attests to the need for regionalization of QRVs, as determined by the National Environmental Council. These results for the environmental monitoring organ of Piauí monitoring a quality of soils of the southwestern mesoregion of the state.

Key words: geochemical background, guiding values, micronutrient.

¹ Adviser: Cácio Luiz Boechat – UFPI/Bom Jesus

INTRODUÇÃO

As concentrações naturais de metais pesados em solos estão diretamente ligadas à composição química dos seus materiais parentais. No entanto, interferências antropogênicas como o crescimento populacional, e os atuais processos de produção agrícola e industrial, podem alterar os teores naturais desses elementos em solos, por se tratarem de atividades geradoras de resíduos ricos em elementos potencialmente tóxicos, que em muitos casos acabam por depositar-se no solo (KABATA-PENDIAS, 2011).

Essa perspectiva tem motivado diversos setores da sociedade na busca por ações mitigadoras de impactos ambientais ocasionadas pela contaminação de solos por metais pesados (BIONDI, 2010; KABATA-PENDIAS, 2011). Os primeiros países a produzirem trabalhos especificamente voltados para o problema de contaminação do solo por metais pesados foram Holanda e Alemanha (SWARTJES, 1999), sendo posteriormente seguidos por outras nações como Estados Unidos (CHEN et al., 1999), Espanha (MICÓ et al., 2007), Itália (BINI et al., 2011) e Cuba (ALFARO et al., 2015).

No caso do Brasil, país de dimensões continentais com grande variedade de biomas e solos, a estratégia adotada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) foi estabelecer os critérios para a determinação dos valores orientadores, através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, dividindo-os em três níveis: Valores de Referência de Qualidade (VRQs) determinados com base na quantidade natural do elemento em solos de ambientes naturais bem preservados. Valores de Prevenção (VPs) e Valores de Investigação (VIs) para metais pesados em solos. Os VPs foram estabelecidos com base em ensaios de fitotoxicidade ou em avaliação de risco ecológico. Os VIs foram derivados com base em avaliação de risco à saúde humana. Porém, os VRQs ficaram sob a responsabilidade de cada estado determinar baseado em um conjunto de amostras de solo que sejam representativos da morfologia, pedologia e litologia local (CONAMA, 2009).

Os VRQs são, portanto, uma das primeiras informações que devem ser estabelecidas para solos de um determinado ecossistema ou área com risco de contaminação. Estes valores são estipulados através da quantificação das concentrações naturais de elementos potencialmente tóxicos presentes no solo, definindo sua qualidade natural, a partir de análises de amostras retiradas de áreas com mínima influência antrópica (CASARINI et al., 2001; CONAMA, 2009). O primeiro estado brasileiro a estabelecer seus VRQs foi São Paulo (CASARINI et al., 2001), seguido dos estados de

Pernambuco (BIONDI et al., 2011), Minas Gerais (CAIRES, 2009), Santa Catarina (HUGEN et al., 2013), Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014) e Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016).

O Piauí é um estado em desenvolvimento e tem sua economia baseada na prestação de serviços e na agricultura de larga escala. Esta última atividade é predominantemente praticada na região sul do estado, onde são encontradas extensas áreas do bioma Cerrado, ambiente propício para a mecanização agrícola e obtenção de altos rendimentos na produção de culturas graníferas (CEPRO, 2016).

Ao dividir o estado em quatro mesorregiões, o território que abrange a região sudoeste se destaca por abrigar a maior parte do bioma Cerrado no estado, logo, é a região detentora das maiores áreas de produção de grãos do Piauí. Do ponto de vista pedológico e geológico os solos da região são basicamente formados a partir de materiais de origem sedimentar, com esporádicas ocorrências de pontos de material de origem máfica.

As classes de solo predominantes são Argissolos, Latossolos e Neossolos (PFALTZGRAFF; TORRES; BRANDÃO, 2010; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2011; SANTOS et al., 2013), características estas que apontam para a hipótese de que os teores naturais de metais pesados nessa região são mais baixos que os de outros estados brasileiros localizados em regiões com maior diversidade geológica e pedogenética.

Com base neste cenário, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais e estabelecer os VRQs para os metais Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn, obedecendo os critérios estabelecidos pelo CONAMA, visando o fornecimento de informações que auxiliem os órgãos ambientais estaduais na formulação da legislação específica para o monitoramento desses elementos nos solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí.

MATERIAL E MÉTODOS

A mesorregião sudoeste do Piauí é formada por 62 municípios e abrange uma área de aproximadamente 128 mil quilômetros quadrados, representando cerca de 51% do território piauiense. Por ser uma área muito extensa, essa mesorregião possui duas classificações climáticas segundo o sistema de classificação de Köppen (1936), nas áreas com predominância da vegetação típica do bioma Cerrado o clima é classificado como tropical com estação seca de inverno (Aw) e temperatura média anual de 26,7 °C, enquanto que nas áreas de Caatinga a classificação climática é do tipo semiárido quente (BShw) com temperatura média anual de 26,6 °C.

A escolha dos 116 pontos de amostragem foi baseada em estudos prévios dos mapas geológicos (CPRM, 2010) e pedológicos (IBGE, 2007) da mesorregião sudoeste do Piauí, com o objetivo de representar a diversidade de solos e material geológico da região. Os mapas da malha rodoviária, relevo, vegetação e hidrografia também foram considerados para facilitar o planejamento das coletas e o acesso aos locais de amostragem. 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.

Ao ser confirmado um ponto de amostragem *in loco*, o mesmo era georreferenciado com auxílio de um aparelho de GPS (modelo Etrex10 da Garmin®) para posteriormente ser plotado em mapa, facilitando o acompanhamento da etapa de coleta (Figura 1).

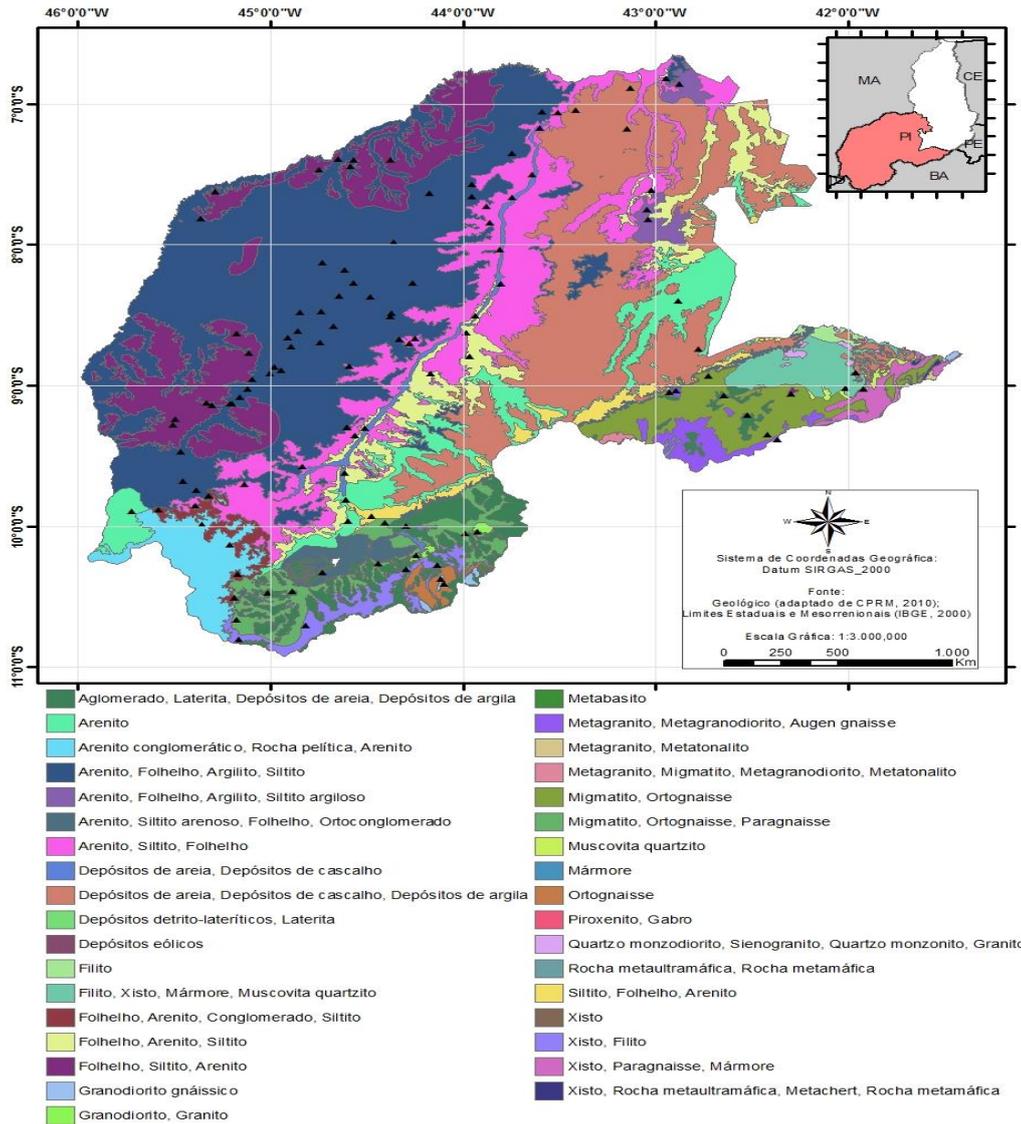


Figura 1. Mapa geológico da mesorregião sudoeste do estado do Piauí indicando a localização dos pontos de coleta (adaptado de (CPRM, 2010)

O número de identificação, município, coordenadas geográficas, altitude, classe de solo e material geológico relativo a cada ponto amostral pode ser observado na Tabela 1.

As amostras de solo foram coletadas com a utilização de trados de aço inoxidável na profundidade de 0,0-0,2 m. Cada amostra composta era obtida a partir de cinco amostras simples, coletadas no entorno de uma amostra central, sempre em áreas com vegetação nativa ou que apresentassem poucos sinais de intervenção antrópica.

Tabela 1. Número de identificação, município, coordenadas geográficas, altitude, classe de solo e material geológico relativo a cada ponto amostral na mesorregião sudoeste.

Id.	Município	Coordenadas (S / W)		Altitude (m)	Classe de solo⁽¹⁾	Contexto geológico⁽²⁾
01	Ribeiro Gonçalves	07°44' 43,98"	43°02' 41,14"	371	Neossolo	Sedimentar
02	Ribeiro Gonçalves	07°36' 35,64"	43°01' 00,59"	448	Latossolo	Sedimentar
03	Brejo do Piauí	07°36' 35,61"	43°01' 00,57"	337	Neossolo	Sedimentar
04	Dirceu Arcoverde	07°36' 35,63"	43°01' 00,55"	492	Neossolo	Metamórfica
05	Dirceu Arcoverde	09°21' 00,24"	42°24' 52,21"	414	Neossolo	Metamórfica
06	São Lourenço do Piauí	07°20' 46,50"	43°44' 41,36"	386	Latossolo	Ígnea, Sedimentar
07	Dom Inocêncio	07°34' 00,38"	43°57' 06,17"	360	Latossolo	Metamórfica
08	Dom Inocêncio	08°40' 06,11"	44°19' 42,39"	383	Latossolo	Metamórfica
09	Dom Inocêncio	08°41' 58,22"	44°16' 35,11"	401	Latossolo	Metamórfica
10	Coronel José Dias	08°41' 58,27"	44°16' 34,60"	377	Latossolo	Sedimentar
11	São Raimundo Nonato	08°41' 58,12"	44°16' 34,65"	412	Latossolo	Ígnea, Sedimentar
12	São Braz do Piauí	08°29' 56,97"	43°56' 02,74"	485	Latossolo	Metamórfica
13	São Braz do Piauí	08°29' 56,96"	43°56' 02,73"	463	Argissolo	Metamórfica
14	São Raimundo Nonato	08°29' 56,98"	43°56' 02,72"	398	Latossolo	Metamórfica
15	São Raimundo Nonato	08°29' 56,98"	43°56' 02,73"	557	Latossolo	Sedimentar
16	Gilbués	08°29' 56,98"	43°56' 02,73"	416	Argissolo	Sedimentar
17	Gilbués	08°37' 18,00"	43°59' 03,73"	417	Neossolo	Sedimentar
18	Barreiras do Piauí	08°37' 17,87"	43°59' 03,73"	467	Neossolo	Sedimentar
19	Barreiras do Piauí	08°37' 48,86"	45°10' 26,21"	391	Argissolo	Sedimentar
20	Sebastião Barros	10°42' 06,63"	44°49' 05,68"	480	Neossolo	Metamórfica
21	Corrente	10°28' 16,61"	45°00' 50,11"	443	Latossolo	Ígnea, Sedimentar
22	Curimatá	09°59' 53,16"	44°17' 33,58"	342	Argissolo	Ígnea, Sedimentar
23	Curimatá	09°58' 32,84"	44°24' 08,30"	355	Argissolo	Metamórfica
24	Curimatá	09°48' 32,68"	44°36' 25,47"	322	Latossolo	Sedimentar
25	Curimatá	09°55' 34,35"	44°28' 23,07"	342	Latossolo	Sedimentar
26	Avelino Lopes	10°02' 48,05"	43°59' 21,38"	390	Argissolo	Metamórfica
27	Morro Cabeça do Tempo	10°02' 12,68"	43°55' 21,05"	439	Latossolo	Ígnea
28	Curimatá	10°12' 29,51"	44°14' 34,82"	416	Argissolo	Ígnea

29	Julio Borges	10°18' 14,21"	44°17' 41,23"	500	Latossolo	Ígnea, Sedimentar
30	Parnaguá	10°15' 38,47"	44°26' 18,15"	369	Argissolo	Metamórfica
31	Parnaguá	10°19' 43,46"	44°43' 54,72"	346	Argissolo	Sedimentar
32	Corrente	10°27' 35,58"	44°53' 18,33"	391	Argissolo	Ígnea, Sedimentar
33	Cristalândia do Piauí	10°48' 01,62"	45°09' 45,15"	588	Neossolo	Metamórfica
34	Cristalândia do Piauí	10°39' 52,73"	45°10' 37,59"	510	Neossolo	Metamórfica
35	Corrente	10°30' 14,77"	45°11' 06,63"	488	Argissolo	Sedimentar
36	Corrente	10°20' 21,06"	45°10' 05,03"	531	Argissolo	Sedimentar
37	São Gonçalo do Gurguéia	10°07' 52,05"	45°12' 32,28"	540	Neossolo	Sedimentar
38	Gilbués	09°42' 50,26"	45°15' 37,60"	457	Argissolo	Sedimentar
39	Monte Alegre do Piauí	09°41' 58,82"	45°07' 59,03"	428	Latossolo	Sedimentar
40	Baixa Grande do Ribeiro	08°51' 51,83"	44°58' 40,75"	336	Neossolo	Sedimentar
41	Currais	08°53' 21,04"	44°56' 32,84"	348	Latossolo	Sedimentar
42	Baixa Grande do Ribeiro	08°54' 48,43"	45°00' 07,64"	346	Latossolo	Sedimentar
43	Baixa Grande do Ribeiro	08°57' 06,09"	45°05' 47,15"	378	Neossolo	Sedimentar
44	Baixa Grande do Ribeiro	09°01' 15,59"	45°06' 55,17"	335	Latossolo	Sedimentar
45	Bom Jesus	09°05' 02,19"	45°09' 38,18"	351	Latossolo	Sedimentar
46	Bom Jesus	09°07' 47,81"	45°12' 04,05"	346	Latossolo	Sedimentar
47	Baixa Grande do Ribeiro	09°07' 29,20"	45°12' 37,29"	382	Latossolo	Sedimentar
48	Baixa Grande do Ribeiro	09°08' 29,56"	45°18' 16,33"	392	Neossolo	Sedimentar
49	Baixa Grande do Ribeiro	09°07' 26,33"	45°20' 04,19"	414	Latossolo	Sedimentar
50	Flores do Piauí	07°49' 06,83"	43°02' 09,10"	433	Argissolo	Sedimentar
51	Rio Grande do Piauí	07°44' 43,98"	43°02' 41,15"	436	Latossolo	Sedimentar
52	Itaueira	07°36' 35,58"	43°01' 00,59"	247	Argissolo	Sedimentar
53	Floriano	07°10' 32,63"	43°08' 41,88"	223	Argissolo	Sedimentar
54	Floriano	06°51' 18,23"	42°52' 33,62"	241	Latossolo	Sedimentar
55	Floriano	06°48' 47,93"	42°56' 48,00"	151	Argissolo	Sedimentar
56	Floriano	06°53' 05,78"	43°07' 48,82"	206	Latossolo	Sedimentar
57	Jerumenha	07°03' 00,14"	43°35' 16,12"	233	Latossolo	Sedimentar
58	Canavieira	07°20' 46,49"	43°44' 41,37"	155	Latossolo	Sedimentar
59	Sebastião Leal	07°34' 00,38"	43°57' 06,15"	313	Latossolo	Sedimentar
60	Uruçuí	07°23' 20,12"	44°38' 51,28"	374	Latossolo	Sedimentar
61	Uruçuí	07°23' 41,88"	44°34' 07,55"	373	Neossolo	Sedimentar
62	Palmeira do Piauí	08°40' 06,15"	44°19' 42,26"	338	Neossolo	Sedimentar
63	Palmeira do Piauí	08°41' 58,19"	44°16' 34,56"	303	Latossolo	Sedimentar
64	Alvorada do Gurguéia	08°29' 56,97"	43°56' 02,77"	242	Neossolo	Sedimentar
65	Cristino Castro	08°37' 18,01"	43°59' 03,75"	267	Neossolo	Sedimentar
66	Bom Jesus	09°21' 12,34"	44°33' 38,75"	388	Latossolo	Sedimentar
67	Bom Jesus	09°17' 39,47"	44°36' 11,67"	525	Latossolo	Sedimentar
68	Bom Jesus	09°17' 59,64"	44°30' 27,95"	327	Latossolo	Sedimentar

69	Monte Alegre do Piauí	09°34' 23,87"	44°49' 59,32"	346	Latossolo	Sedimentar
70	Parnaguá	09°57' 40,00"	44°35' 38,86"	348	Argissolo	Sedimentar
71	Curimatá	09°48' 36,97"	44°36' 25,46"	323	Latossolo	Sedimentar
72	Redenção do Gurguéia	09°37' 20,22"	44°36' 56,83"	326	Neossolo	Sedimentar
73	Cristino Castro	08°54' 50,79"	44°10' 10,73"	288	Neossolo	Sedimentar
74	Cristino Castro	08°47' 32,02"	43°57' 45,01"	330	Latossolo	Sedimentar
75	Gilbués	09°28' 06,55"	45°28' 00,82"	456	Neossolo	Sedimentar
76	Santa Filomena	09°16' 49,90"	45°30' 21,51"	597	Latossolo	Sedimentar
77	Santa Filomena	09°14' 23,49"	45°29' 38,71"	634	Neossolo	Sedimentar
78	Palmeira do Piauí	08°39' 39,46"	44°14' 57,90"	344	Latossolo	Sedimentar
79	Palmeira do Piauí	08°30' 31,72"	44°22' 31,54"	583	Latossolo	Sedimentar
80	Uruçuí	08°22' 02,68"	44°28' 49,36"	565	Latossolo	Sedimentar
81	Uruçuí	08°10' 40,40"	44°36' 47,10"	515	Latossolo	Sedimentar
82	Uruçuí	08°07' 29,83"	44°43' 51,85"	476	Latossolo	Sedimentar
83	Uruçuí	08°16' 16,78"	44°33' 52,61"	539	Latossolo	Sedimentar
84	Sebastião Leal	08°16' 08,69"	44°15' 42,99"	571	Latossolo	Sedimentar
85	Uruçuí	07°58' 42,68"	44°21' 19,43"	520	Latossolo	Sedimentar
86	Uruçuí	07°38' 04,64"	44°10' 13,47"	450	Latossolo	Sedimentar
87	Palmeira do Piauí	08°21' 45,59"	44°38' 27,37"	507	Neossolo	Sedimentar
88	Palmeira do Piauí	08°28' 17,22"	44°43' 57,98"	464	Neossolo	Sedimentar
89	Palmeira do Piauí	08°34' 46,82"	44°40' 09,04"	573	Latossolo	Sedimentar
90	Currais	08°28' 39,68"	44°50' 33,06"	274	Latossolo	Sedimentar
91	Currais	08°36' 40,59"	44°51' 23,91"	310	Latossolo	Sedimentar
92	Currais	08°41' 26,28"	44°44' 22,27"	404	Latossolo	Sedimentar
93	Julio Borges	10°22' 33,30"	44°07' 02,26"	530	Latossolo	Ígnea
94	Julio Borges	10°24' 29,13"	44°05' 54,46"	612	Neossolo	Metamórfica
95	Julio Borges	10°16' 37,65"	44°07' 58,88"	420	Latossolo	Metamórfica
96	Baixa Grande do Ribeiro	08°37' 49,38"	45°10' 27,60"	480	Latossolo	Sedimentar
97	Baixa Grande do Ribeiro	08°45' 59,42"	45°06' 46,68"	512	Latossolo	Sedimentar
98	Baixa Grande do Ribeiro	08°39' 29,83"	44°54' 34,98"	496	Neossolo	Sedimentar
99	Baixa Grande do Ribeiro	08°43' 26,11"	44°53' 32,45"	308	Latossolo	Sedimentar
100	Currais	08°51' 37,47"	44°35' 34,21"	376	Neossolo	Sedimentar
101	Alvorada do Gurguéia	08°16' 29,46"	43°48' 13,52"	222	Argissolo	Sedimentar
102	Manoel Emídio	08°01' 46,99"	43°48' 33,11"	218	Latossolo	Sedimentar
103	Bertolinia	07°43' 33,48"	43°52' 44,99"	276	Latossolo	Sedimentar
104	Bertolinia	07°50' 17,33"	43°51' 25,12"	215	Latossolo	Sedimentar
105	Bertolinia	07°39' 41,77"	43°44' 42,54"	205	Latossolo	Sedimentar
106	Canavieira	07°30' 03,93"	43°38' 21,93"	168	Latossolo	Sedimentar
107	Jerumenha	07°02' 26,46"	43°24' 46,76"	229	Latossolo	Sedimentar
108	Jerumenha	07°03' 40,90"	43°30' 30,72"	138	Argissolo	Sedimentar
109	Jerumenha	07°10' 01,25"	43°35' 49,45"	144	Neossolo	Sedimentar
110	Uruçuí	07°23' 37,25"	44°22' 27,42"	376	Neossolo	Sedimentar
111	Uruçuí	07°26' 36,85"	44°35' 10,25"	220	Neossolo	Sedimentar

112	Uruçuí	07°27' 43,46"	44°44' 39,14"	386	Latossolo	Sedimentar
113	Bertolinia	07°39' 16,04"	43°57' 17,09"	264	Latossolo	Sedimentar
114	Palmeira do Piauí	08°32' 53,91"	44°20' 32,75"	358	Latossolo	Sedimentar
115	Gilbués	09°59' 12,35"	45°21' 17,13"	396	Neossolo	Sedimentar
116	Gilbués	09°44' 31,82"	45°22' 59,51"	420	Neossolo	Sedimentar

⁽¹⁾ (IBGE, 2001) modificado segundo (SANTOS et al., 2013); ⁽²⁾ Material geológico de acordo com Serviço Geológico do Brasil - (CPRM, 2010).

A extração dos elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn para obtenção dos teores nas amostras de solo, foi obtida através de ataque duplo ácido, com digestão em forno micro-ondas (modelo Ethos Easy da marca Miles Tones), conforme método 3051A (USEPA, 1998). Neste procedimento, as amostras de solo foram anteriormente moídas em almofariz de ágata e passadas em peneira de aço inoxidável de malha 0,15 mm (ABNT 100). Em seguida, foram pesadas 1 g das amostras em pó e transferidas para tubos de Teflon® de alta pressão aos quais foram adicionados 9 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido clorídrico, todos de alta pureza analítica (Merck PA). A solução era então aquecida a 175 °C durante um período de aproximadamente 4' 30", esta temperatura era alcançada após 17' de variação na rampa de temperatura.

Após o resfriamento, os extratos foram filtrados em papel filtro de filtragem lenta (Macherey Nagel®) para balões volumétricos certificados (NBR ISO / IEC) de 50 mL, completando-se o volume com água ultrapura. As digestões foram feitas em duplicata, com duas amostras em branco a cada bateria. A amostra certificada SRM 2709 San Joaquin Soil (Baseline trace element concentrations) foi escolhida para certificação do trabalho por se tratar de uma amostra própria para comparação com áreas não contaminadas.

As curvas de calibração para determinação de metais foram preparadas a partir do padrão na concentração de 1.000 mg L⁻¹ (Titrisol®, Merck). As concentrações de metais foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES), acoplado a um sistema de inserção de amostras automático. O controle de qualidade do método utilizado para análise dos teores de metais pesados foi realizado por meio das taxas de recuperação da amostra de referência SRM 2709 San Joaquin Soil, certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2011). Os valores determinados no ICP-OES foram comparados aos valores da amostra certificada com base no lixiviado (Eq. 1):

$$\% \text{ Recuperação (determinado) base lixiviado} = \frac{\text{recuperação determinado}}{\text{recuperação por lixiviado}} \times 100$$

Onde:

$$\text{Recuperação determinado} = (\text{valor determinado/valor certificado}) \times 100$$

$$\text{Recuperação por lixiviado} = (\text{mediana lixiviado (NIST)/valor certificado}) \times 100$$

Os resultados obtidos foram submetidos a testes estatísticos descritivos (média, mediana, mínimo, máximo e desvio padrão) e coeficiente de correlação de Spearman. Após observação dos teores naturais com auxílio de gráficos “boxplot” os valores interpretados como anômalos, ou seja, aqueles considerados muito elevados, 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 SigmaPlot 11.0 (2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de recuperação de metais pesados na amostra de solo certificada baseado na extração ambientalmente disponível, a exemplo do método USEPA 3051A (USEPA, 1998) não devem ser comparados com os valores certificados totais. Nesse caso, o NIST recomenda que as comparações das recuperações sejam baseadas nos valores certificados (NIST, 2002), como já realizado em diversos estados brasileiros (BIONDI, 2010; BIONDI et al., 2011; PRESTON et al., 2014; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016).

Os valores de recuperação dos metais da amostra de referência com base no lixiviado para o solo de referência certificado SRM 2709 (San Joaquim) variaram entre 89 e 112%, exceto para o Co (79%) e Pb (141%) (Tabela 2). Tais variações podem ser atribuídas a fatores como o próprio teor natural das amostras em relação ao método de abertura utilizado nos procedimentos analíticos deste trabalho.

Tabela 2. Recuperação de metais pesados em solo de referência (SRM 2709 San Joaquim) baseado no método 3051A da USEPA

Metal	Valor determinado	Valor certificado (NIST) ⁽¹⁾	Recuperação (determinado) ⁽²⁾	Recuperação por lixiviado (NIST) ⁽³⁾	Recuperação com base no lixiviado ⁽⁴⁾
	----- mg kg ⁻¹ -----		----- % -----		
Ba	427	979	44	39	112
Cd	0,45	0,37	122	110	111
Co	8,2	12,8	64	81	79
Cr	56,1	130	43	41	105
Cu	27,35	33,9	81	81	100
Fe	23185	33600	69	70	99
Mo	0,6	*	0	*	*
Ni	59	85	69	77	90
Pb	12,9	17,3	75	53	141
Sb	1,25	1,55	81	88	92
V	48	110	44	44	99
Zn	70,3	103	68	77	89

⁽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) x 100; ⁽⁴⁾% Recuperação (determinado) base lixiviado = (recuperação determinado/recuperação por lixiviado) x 100; * Valores não determinados pelo NIST (2002).

Quanto aos teores naturais de metais pesados nos solos da mesorregião sudoeste do Piauí, pode-se afirmar que a classe de solo com os maiores teores de metais pesados foi do Argissolo, responsável pelos teores máximos dos metais Ba, Cd, Co, Cu e Ni. Onde

o solo se encontrava formado sobre rocha de basalto, o que explica os valores tão elevados para esses metais por se tratar uma rocha de composição máfica, rica em magnésio e ferro. Na sequência os Latossolos obtiveram os maiores teores de Fe, Pb, Sb, e V. Enquanto que os Neossolos foram responsáveis pelas maiores concentrações de Cr, Mo e Zn.

Os teores naturais de metais pesados no sudoeste piauiense apresentaram menor heterogeneidade quando comparados aos de outros estados brasileiros. Pode-se perceber isto com base na observação dos valores de amostras anômalas retiradas (Tabela 3). Os elementos que apresentaram o maior número de valores anômalos foram Ba, Fe, Sb, V e Zn, com exceção do V, todos os outros metais citados também aparecem com maior número de “outliers” nos levantamentos de teores naturais de metais pesados dos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba (PRESTON et al., 2014; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016).

Tabela 3. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí (n = 116, exceto para o elemento Fe com n = 113)

Metal	n(1)	n(2)	P(75)	P(90)	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desv. P
Ba	105	11	15,35	26,52	20,25	9,06	2,07	261,45	32,14
Cd	108	8	0,07	0,10	0,07	0,05	0,00	0,57	0,08
Co	109	7	0,30	1,12	1,15	0,07	0,00	43,44	4,41
Cr	106	10	22,14	40,35	21,57	14,59	1,02	116,19	22,62
Cu	106	10	2,37	4,29	3,11	1,29	0,25	72,31	7,29
Fe	102	11	11890	18690	9460	7510	0,00	35710	8290
Mo	109	7	0,45	0,47	0,29	0,25	0,00	2,49	0,29
Ni	107	9	1,54	3,46	2,14	0,93	0,22	36,56	4,00
Pb	107	9	5,04	7,87	3,89	3,10	0,00	19,04	4,01
Sb	105	11	<0,02	0,52	0,31	<LD	0,00	5,05	0,84
V	105	11	30,97	43,40	27,75	17,01	1,50	146,36	30,52
Zn	105	11	2,89	6,47	1,76	0,17	0,00	14,04	2,97

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.

As rochas de origem sedimentar (siltito, argilito e arenito) são predominantes em todo o território objeto deste estudo, contendo apenas áreas isoladas com material de origem de rochas ígneas e metamórficas. Este comportamento aponta para a existência de locais com concentrações mais elevadas de metais, como por exemplo pequenas manchas de basalto na sessão superior da área de amostragem (representadas pela cor lilás, na Figura 1), no entanto esses materiais mais ricos em metais pesados ocorrem de forma

esporádica na paisagem dessa região, sendo representados por áreas pequenas e de forma dispersa.

Para efeito de comparação deste trabalho com os dados produzidos por outros estados e para entrar em conformidade com o que vem sendo praticado no país, a Tabela 4 apresenta os VRQs estabelecidos com base no percentil 75. Embora os valores do percentil 90, possam ser o dobro do valor do percentil 75 para alguns metais, ambos podem ser adotados como VRQ para o estado, desde que se faça uso do bom senso.

Tabela 4. Valores de referência de qualidade (VRQs) para metais pesados em solos dos estados brasileiros e do arquipélago de Fernando de Noronha estipulados com base no percentil 75

Metal (mg kg ⁻¹)	Sudoeste do Piauí	SP ⁽¹⁾	PE ⁽²⁾	MG ⁽³⁾	SC ⁽⁴⁾⁽⁵⁾	Fernando de Noronha ⁽⁶⁾	MT e RO ⁽⁷⁾	RN ⁽⁸⁾	PB ⁽⁹⁾
Ag	-(¹⁰)	0,25	-	-	-	-	-	0,58	<0,53
As	-	3,50	0,44	171,43	-	-	-	-	-
Ba	15,35	75,00	99,07	171,43	106,50	834,88	-	53,41	87,96
Cd	0,07	<0,50	0,62	17,50	0,12	-	<LD ⁽¹¹⁾	0,07	0,06
Co	0,30	13,00	3,54	86,59	-	19,61	20,30	11,28	7,93
Cr	22,14	40,00	27,14	13,22	112,40	266,13	39,40	26,55	28,21
Cu	2,37	35,00	7,15	83,07	110,80	41,49	16,50	10,63	11,22
Fe	1189	-	-	44691	-	-	-	-	1874
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	35083
Mo	0,45	<4,00	-	23,04	-	-	-	-	<0,24
Ni	1,54	13,00	6,00	15,80	23,48	58,74	1,30	14,78	9,12
Pb	5,04	17,00	11,18	-	12,30	-	8,10	11,50	10,01
Sb	<0,02	<0,50	-	-	-	5,96	-	0,13	0,39
V	30,97	-	-	31,04	-	-	-	22,39	-
Zn	2,89	60,00	22,52	-	61,00	117,58	6,80	21,67	23,46

⁽¹⁾CASARINI et al., (2001); ⁽²⁾BIONDI et al., (2011); ⁽³⁾FEAM (2013); ⁽⁴⁾HUGEN (2010); ⁽⁵⁾SOUZA (2015); ⁽⁶⁾FABRÍCIO NETA (2012); ⁽⁷⁾SANTOS E ALLEONI (2013); ⁽⁸⁾PRESTON et al. (2014); ⁽⁹⁾ALMEIDA JÚNIOR et al. (2016); ⁽¹⁰⁾Valores não determinados pelos autores; ⁽¹¹⁾Valor abaixo do limite de detecção.

Os VRQs da mesorregião sudoeste do Piauí foram mais baixos que os estabelecidos por outros estados, com exceção dos valores obtidos para Mo, Ni e V, que foram mais altos que os encontrados nos estados da Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016), Mato Grosso, Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2013) e Rio Grande do Norte (Preston et al., 2014) (Tabela 4).

Com exceção dos VRQs para Cd e Cr, os valores obtidos para a mesorregião sudoeste do estado do Piauí não se assemelham aos VRQs dos estados de Pernambuco,

Paraíba e Rio Grande do Norte, mesmo estes sendo territórios próximos e de clima semelhante. Este comportamento reforça o entendimento de que os VRQs devem ser estabelecidos para cada região com base na sua geologia, observando suas particularidades e interações do homem com o ecossistema.

Os VRQs que apresentaram maior diferença aos encontrados nos solos da mesorregião sudoeste do Piauí foram observados na comparação com os estados de São Paulo (CETESB, 2001) e Minas Gerais (FEAM, 2013), como por exemplo, ocorre para o Ba ($15,35 \text{ mg kg}^{-1}$) encontrado neste estudo, enquanto que os valores desse elemento nos dois estados citados anteriormente foram de 75,0 e $171,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Segundo Almeida Junior et al. (2016), áreas com mínima interferência antrópica que apresentem teores muito elevados de bário devem ser melhor avaliadas, buscando identificar a biodisponibilidade e a mobilidade desse elemento no ambiente em questão de origem.

As amostras estudadas nesse trabalho foram compostas de 79% de solo oriundo de material de base sedimentar, sendo argilito, siltito, arenito e folhelho as principais representantes desse grupo. Os outros 21% se dividiram em solos formados sobre regiões de rochas metamórficas, em sua maioria, representadas por materiais como xisto, filito e ortognaisse. E por fim, a presença de pequenas representações de rocha ígneas como granito e granodiorito, o que torna plausível os baixos teores de metais encontrados nesse estudo (Tabela 1).

No geral as correlações entre os teores naturais de metais pesados dos solos da mesorregião sudoeste do Piauí foram altas, corroborando a afirmação de Mattos (2014), de que geralmente os metais apresentam correlações altas entre si, e atribui este comportamento ao fato de alguns metais estarem constantemente presentes na formação de seus respectivos materiais de origem.

Para Kabata-Pendias (2011) a composição final de um solo pode ser extremamente diversa e resulta da interação de diversos fatores, sendo os mais comuns e predominantes o clima e o material. Biondi (2010) afirma que os metais Co, Cu e Ni podem ser diretamente relacionados ao seu material parental, já o mesmo não é indicado para os metais Ba, Cd, Cr, Fe, Pb e Zn, uma vez que os processos pedogenéticos são decisivos para a composição final dos teores desse último grupo, o que pode ser confirmado analisando a correlação entre esses metais (Tabela 5).

Tabela 5. Coeficientes de correlação de Spearman entre teores naturais de metais pesados da mesorregião sudoeste do Piauí

Metal	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Ba	1,00	0,51*	0,58*	0,03 ^{ns}	0,64*	0,04 ^{ns}	-0,46**	0,79*	0,69*	0,39*	-0,06 ^{ns}	0,76*
Cd		1,00	0,28*	0,63*	0,62*	0,57*	-0,17	0,54*	0,48*	0,42*	0,55*	0,47*
Co			1,00	-0,03 ^{ns}	0,52*	0,04 ^{ns}	-0,27**	0,53*	0,30*	0,11 ^{ns}	-0,1 ^{ns}	0,46*
Cr				1,00	0,51*	0,90*	0,04	0,29*	0,25*	0,19*	0,94	0,10 ^{ns}
Cu					1,00	0,45*	-0,31*	0,80*	0,58*	0,39*	0,46*	0,59*
Fe						1,00	0,01 ^{ns}	0,25*	0,21*	0,12 ^{ns}	0,90*	0,09 ^{ns}
Mo							1,00	-0,62**	-0,57**	-0,10 ^{ns}	0,08 ^{ns}	-0,55**
Ni								1,00	0,79*	0,33*	0,20*	0,71*
Pb									1,00	0,43*	0,18 ^{ns}	0,78*
Sb										1,00	0,14 ^{ns}	0,55*
V											1,00	0,01 ^{ns}
Zn												1,00

*significativo (5%) com tendência de aumento em conjunto com o outro elemento, ** significativo (5%) com tendência a decrescer a medida que o outro aumenta; ^{ns} não significativo.

O resultado para o coeficiente de correlação de Spearman entre os teores de metais pesados a um nível de significância de 5%, pode ser observado na Tabela 5. Os resultados apresentam dois tipos de correlação, uma positiva, onde os elementos interagem entre si e sofrem acúmulo ou incremento nos seus teores finais, a outra é uma negativa (-), onde a relação entre dois metais resulta no decréscimo da quantidade ou disponibilidade do outro.

No geral, as correlações entre os teores naturais de metais pesados dos solos da mesorregião sudoeste do Piauí foram altas, corroborando a afirmação de Mattos (2014), de que geralmente os metais apresentam correlações altas entre si, e atribui este comportamento ao fato de alguns metais estarem constantemente presentes na formação de seus respectivos materiais de origem.

Os metais Co, Cu e Ni apresentaram as seguintes correlações entre si: 0,52; 0,53 e 0,80, respectivamente. Segundo Biondi et al. (2011) esses metais costumam apresentar boas correlações ($r > 70\%$), por serem elementos acessórios na formação da biotita, no entanto essa relação não se confirmou inteiramente nos solos do sudoeste piauiense, sendo uma das razões a diferença nas composições mineralógicas de uma região para outra.

As maiores correlações positivas entre metais pesados encontradas neste trabalho ocorreram na interação do Fe com Cr e V, ambas com 0,90. Outros trabalhos também encontraram significância nessas interações, porém com valores menos expressivos, entre

0,34 e 0,69 na interação do Fe com Cr e de 0,67 a 73 para a interação Fe/V (BIONDI, 2010; COSTA, 2013; DOS SANTOS; ALLEONI, 2013; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016).

Embora o VRQ para ferro no solo não seja requerido pela legislação atual, Biondi, et al. (2011) ressaltam a importância de se conhecer os seus teores naturais, pois trata-se de um micronutriente, além disso sua presença pode ser utilizada para predeterminar a presença de outros metais pesados no solo.

CONCLUSÕES

As baixas concentrações de metais pesados em solos do sudoeste do Piauí, menores que os observados em outros estados brasileiros, são explicadas pelas baixas concentrações desses metais em seus respectivos materiais de origem, com concentrações médias na seguinte ordem (mg kg^{-1}): Fe (9460) > V (27,75) > Cr (21,57) > Ba (20,25) > Pb (3,89) > Cu (3,11) > Ni (2,14) > Zn (1,76) > Co (1,15) > Sb (0,31) > Mo (0,29) > Cd (0,07).

Os VRQs estipulados para os solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí obtidos com base no percentil 75 são (mg kg^{-1}): Ba (15,35), Cd (0,07), Co (0,30), Cr (22,14), Cu (2,37), Fe (11.890), Mo (0,45), Ni (1,54), Pb (5,04), Sb (<0,02), V (30,97) e Zn (2,89).

Os VRQs de metais pesados para solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí estabelecidos neste trabalho são inferiores aos obtidos até o momento nos demais estados brasileiros e comprovam a necessidade de regionalização dos VRQs como determina o Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Esses resultados proporcionam o suporte científico necessário para que órgãos de monitoramento ambiental do Piauí monitorem a qualidade dos solos da mesorregião sudoeste do estado do Piauí.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DE AGUIAR ACCIOLY, A. M.; BIONDI, C. M.; DA SILVA, Y. J. A. B. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 4198, 2015.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. de; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. de; BARROS, F. M. do 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.
- 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**, v. 109, n. 1–3, p. 125–133, 2011.
- BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. (Tese) Universidade Federal Rural do Pernambuco, p. 1–46, 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.
- CAIRES, S. M. De. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade**. 2009. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.
- CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L.; LEMOS, M.; LEMOS, M. M. B. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. Série Relatórios Ambientais. 1ª ed. 2001.
- CEPRO. Conjuntura Econômica 2016 - **Boletim Analítico Terceiro Trimestre**. Disponível em: <<http://www.cepro.pi.gov.br/conjuntura.php>>. Acesso em: 20 fevereiro de 2017.
- CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. Baseline Concentrations of 15 Trace Elements in Florida Surface Soils. **Journal of Environment Quality**, v. 28, n. 4, p. 1173, 1999.
- CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução no 420, de 28 de dezembro de, 2009.
- COSTA, W. P. L. B. DE. **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.
- CPRM, S. G. do B.-. **Mapa Geológico do Estado do Piauí Geologia e Recursos Minerais do Estado do Piauí**. Teresina: Serviço Geológico do Brasil, 2010.
- DOS SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 7, p. 5737–5748, 2013.
- FEAM. **Manual de Procedimentos Analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do estado de Minas Gerais**. 2013.
- 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. **Rev. Bra. de Eng. Agr. e Amb.** n. 49, p. 622–628, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. - **Mapa de Solos do Brasil** - Escala 1=5.000.000.pdf, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Manual técnico de pedologia 2ª ed.** Rio de Janeiro, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo demográfico 2010 retratos do Brasil e do Piauí.** 1. ed. Teresina: Teresina - Piauí, 2011.

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

Köppen, W. **Das geographische System der Klimate.** Gebr. Borntraeger, 1-44, 1936.

MICÓ, C.; PERIS, M.; RECATALÁ, L.; SÁNCHEZ, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. **Science of the Total Environment**, v. 378, n. 1–2, p. 13–17, 2007.

NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M. **Valores orientadores da qualidade do solo para metais.** In: Tópicos em Ciência do Solo. 9. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. p. 290.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY; CERTIFICATE. **Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2709 San Joaquin Soil Baseline Measurement.** Gaithersburg, 2011

PFALTZGRAFF, P. A. dos S.; TORRES, F. S. de M.; BRANDÃO, R. de L. **Geodiversidade do estado do Piauí.** Recife: Serviço Geológico do Brasil- CPRM, 2010.

PRESTON, W.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; DE SOUZA JUNIOR, V. S.; DA 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.

SANTOS, H. G; JACOMINE, P. K. T; ANJOS, L. H. C; OLIVEIRA, V. Á.; LUMBREIRAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A; CUNHA, T. J. F; OLIVEIRA, J. B. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 3ª Rev. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2013.

SWARTJES, F. A. Risk-based assessment of soil and groundwater quality in The Netherlands: standards and remediation urgency. **Risk Analyses**; 19:12 35–49, 1999.

SWARTJES, F. A.; RUTGERS, M.; LIJZEN, J. P. A.; JANSSEN, P. J. C. M.; OTTE, P. F.; WINTERSEN, A.; BRAND, E.; POSTHUMA, L. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. **Science of the Total Environment**, v. 427–428, p. 1–10, 2012.

USEPA, U. S. E. P. A.-. **Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils** [internet]. Disponível em: <https://www.epa.gov/>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2017.