



RUTE SAYURI KANO

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA SOLOS
MARANHENSES NÃO ANTROPIZADOS, EM RELAÇÃO A
ELEMENTOS METÁLICOS**

São Luís
2020

RUTE SAYURI KANO

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA SOLOS
MARANHENSES NÃO ANTROPORIZADOS, EM RELAÇÃO A
ELEMENTOS METÁLICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dra. Gilvanda Silva Nunes

São Luís
2020

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Kano, Rute Sayuri.

VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA SOLOS
MARANHENSES NÃO ANTROPORIZADOS, EM RELAÇÃO A ELEMENTOS
METÁLICOS / Rute Sayuri Kano. - 2020.

55 f.

Orientador(a): Gilvanda Silva Nunes.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luis, MA, 2020.

1. ICP-OES. 2. Metais Pesados. 3. Solos. 4. Valores
de Referência de Qualidade. I. Silva Nunes, Gilvanda. II.
Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dra. GILVANDA SILVA NUNES
Orientador – CCET/UFMA

Prof.^a Dra. DJAVANIA AZÊVEDO DA LUZ
CCET/UFMA

Prof. Dr. PAULO ROBERTO DE OLIVEIRA MARQUES
CCET/UFMA

16 de julho de 2020

Dedico este trabalho à Deus e aos meus pais, que sempre acreditaram no poder transformador da educação.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade e acolhida.

Ao Departamento de Engenharia Química, por fazer possível a minha graduação.

À Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Naturais, SEMA, pelo financiamento, dessa parte inicial do estudo, através do Contrato SEMA-FSADU 07/2014

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Gilvanda Silva Nunes, pelo incentivo, orientação, ensinamentos e apoio.

Aos integrantes do Laboratório do Núcleo de Resíduos e Pesticidas (NARP), pela acolhida, companheirismo e auxílio em todas as fases desse trabalho.

Aos ex-integrantes dos Laboratórios de Bioquímica Vegetal, pelos momentos de descontração que tivemos enquanto integrantes. Amigos que levarei sempre comigo.

À minha mãe Cacilda, pelas constantes orações e o amor incalculável que tens por mim. Ao meu pai Mário, por ter me ensinado a importância dos estudos. Ao meu irmão Filipe e cunhada Sabrina, por estarem sempre presentes nos momentos importantes.

À doutoranda Eliane, que sempre se mostrou disponível para esclarecer as dúvidas que teimavam em existir.

Ao Rafael Pestana, por aguentar minhas fases de desespero pré-monografia. Aos meus amigos Cairo Rafael, Adones Almeida e Valmichel Vieira, que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes, sendo fonte contínua de apoio e incentivo ao longo da graduação.

Às minhas amigas Bárbara Cordeiro, Gabi Barros, Jullyanne Melo e Mariana Noletto por fazer minha vida mais feliz. À minha prima Deborah Rocha pela grande ajuda em problemas estatísticos.

“Quando tiver que escolher entre estar certo e ser gentil, escolha ser gentil.”

R. J. PALACIO

KANO, R. S. **Valores de referência de qualidade para solos maranhenses não antropizados, em relação a elementos metálicos.** 2020. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

RESUMO

Questões ambientais têm se tornado relevantes para a sociedade com o crescimento da população, já que as atividades danosas ao ambiente afetam não só os ecossistemas, mas também a saúde humana. Especificamente em relação ao Estado do Maranhão, atividades industriais e agrícolas, bem como a presença de lixões, podem estar levando, de forma decisiva, em algumas localidades, a um sério comprometimento da qualidade dos solos, mediante contaminação com elementos metálicos. Contudo, a falta de valores de referência de qualidade (VRQ) tem dificultado a eficaz tomada de decisão por parte do órgão ambiental do Estado. A Resolução Conama 420/2009 estabeleceu a obrigatoriedade dos estados brasileiros determinarem seus VRQs, em virtude da heterogeneidade geológica, pedológica e geomorfológica. O presente trabalho objetivou classificar e caracterizar os solos maranhenses, e determinar os VRQ preliminares para elementos metálicos em 29 solos de regiões com o mínimo de interferência antrópica, distribuídos em diversas cidades maranhenses, porém apenas na estação seca. Treze metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, V e Zn) tiveram suas concentrações determinadas por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). As análises físico-químicas mostraram solos ácidos e pouco férteis, características encontradas também em outras literaturas para solos brasileiros. Os VRQ determinados foram obtidos a partir do percentil 75, excluindo os resultados anômalos. Apenas o Cobalto ($3,64 \text{ mg.kg}^{-1}$) e o Chumbo ($1,06 \text{ mg.kg}^{-1}$) apresentaram valores de VRQ menores, comparados aos valores obtidos em outros estados como SP, ES e RN. Ressalta-se que em uma fase posterior será necessário calcular o VRQ definitivo, mediante amostragem também na estação chuvosa, e estabelecer critérios para planejar as ações de gerenciamento, devendo-se observar a priorização da população potencialmente exposta.

Palavras-chave: Metais. VRQs. Solos Maranhenses. Resolução Conama 420/2009.

KANO, R. S. **Reference quality values for non-anthropized Maranhão soils, in relation to metallic elements.** 2020. 55 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

ABSTRACT

Environmental issues have become relevant to society with population growth, since activities harmful to the environment affect not only ecosystems, but also human health. Regarding specifically to Maranhão State, Brazil, industrial and agricultural activities, as well as the presence of landfills, may be leading, in some places, to a serious compromise in soil quality, through contamination with metallic elements. However, the lack of quality reference values (QRV) has hindered the effective decision making by the environmental agency of Maranhão. Conama Resolution 420/2009 established the obligation of Brazilian states to determine their VRQs, due to the geological, pedological and geomorphological heterogeneity. The present work aimed to classify and characterize the soils of Maranhão, and to determine the preliminary VRQ for metallic elements in 29 soils from regions with the minimum of anthropic interference, distributed in several cities in Maranhão, but only in the dry season. Thirteen heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, V and Zn) had their concentrations determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The physical-chemical analyzes showed acidic and poorly fertile soils, characteristics also found in other literature for Brazilian soils. The determined VRQs were obtained from the 75th percentile, excluding anomalous results. Only Cobalt (3.64 mg.kg⁻¹) and Lead (1.06 mg.kg⁻¹) had lower VRQ values, compared to values obtained in other states such as SP, ES and RN. It is noteworthy that at a later stage it will be necessary to calculate the definitive VRQ, through sampling also in the rainy season, and to establish criteria for planning management actions, taking into account the prioritization of the potentially exposed population.

Key words: Metals. VRQs. Maranhão soils. Conama Resolution 420/2009.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização de áreas Contaminadas em Relação às Unidades de Conservação do Estado do Maranhão.	13
Figura 2 - Distribuição Espacial das Amostras de Solos no Estado do Maranhão.....	14
Figura 3 - Representações do tipo Bloxpot dos teores naturais de metais pesados do Maranhão, para retirada de valores anômalos	26
Figura 4 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os elementos Cd, Sb e Se do Estado do Maranhão (MA) com Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI) definidos pelo CONAMA (Resolução 420/2009)	28
Figura 5 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os elementos Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn do Estado do Maranhão (MA) com Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI) definidos pelo CONAMA (Resolução 420/2009)	29
Figura 6 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade de metais obtidos com base no percentil 75 dos estados do Maranhão (MA), Rio Grande do Norte (RN), São Paulo (SP) e Espírito Santo (ES)	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Elementos que são detectados por ICP-OES	7
Quadro 2 - Aspectos dominantes do compartimento geológico no Estado do Maranhão	8
Quadro 3 - Principais ordens de solos predominantes no Estado do Maranhão	8
Quadro 4 - Unidades Geomorfológicas com as respectivas feições morfológicas existentes em alguns municípios do estado do Maranhão.....	10
Quadro 5 - Condições de operação do ICP – OES.....	17

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Municípios dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e classes do solo	15
Tabela 2 - Resultados das análises químicas e físicas dos solos maranhenses analisados ...	19
Tabela 3 - Programa de digestão ácida em forno microondas adotado inicialmente, de acordo com os métodos constantes no próprio equipamento.	22
Tabela 4 - Figuras de mérito do método de análise dos metais estudados.	23
Tabela 5 - Teores naturais de metais pesados (<i>background</i>) nos solos do estado do Maranhão.	24
Tabela 6 - Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os solos do Estado do Maranhão, obtidos a partir dos percentis 75 e 90.	27
Tabela 7 - Correlação de Pearson entre os teores dos metais pesados e a granulometria dos solos maranhenses	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FSADU	Fundação Sôsândrade de Apoio ao Desenvolvimento da UFMA
SEMA	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
Cr	Crômio
Cu	Cobre
HNO ₃	Ácido Nítrico
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
Mn	Manganês
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Sb	Antimônio
Sc	Escândio
Se	Selênio
Sn	Estanho
V	Vanádio
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Metais Pesados: Fonte de Contaminação em Solos.....	4
3.2 Valores de Referência de Qualidade (VRQs).....	5
3.3 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).....	6
3.4 Compartimentos Geológicos, Pedológicos e Geomorfológicos mais Representativos do Estado do Maranhão.....	7
3.4.1 <i>Geologia</i>	7
3.4.2 <i>Pedologia</i>	8
3.4.3 <i>Geomorfologia</i>	9
4 MATERIAL E MÉTODOS	12
4.1 Reagentes e Soluções	12
4.2 Instrumentação	12
4.3 Área de Estudo e Coleta de Amostras	12
4.4 Caracterização Granulométrica e Físico-Química dos Solos.....	16
4.5 Determinação do Teor de Metais Pesados	16
4.5.1 <i>Preparo das amostras</i>	16
4.6 Obtenção dos Valores de Referência de Qualidade e Análises Estatísticas	188
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 Caracterização Físico-Química dos Solos	19
5.2 Teores Naturais (<i>Background</i>) de Metais Pesados nos Solos.....	21
5.2.1 <i>Otimização e eficiência do método analítico</i>	21

5.2.2 Teores dos metais nos solos	23
5.3 Valores de Referência de Qualidade – VRQs	25
5.4 Relação entre os Teores dos Metais Pesados e a Granulometria dos Solos	30
6 CONCLUSÃO.....	32
<i>Referências.....</i>	<i>33</i>
ANEXO A.....	37
ANEXO B.....	39

1 INTRODUÇÃO

Os recursos naturais em questão de conservação têm se tornado constantemente tema de assuntos científicos e grandes discussões políticas em nível mundial. O solo, dada a sua importância na preservação e manutenção da vida no planeta, foi considerado como patrimônio da humanidade pela Organização das Nações Unidas (ONU). Já no Brasil, seguindo a mesma ideia, foi estabelecido o Dia Nacional da Conservação do Solo pela Lei Federal nº 7.876, de 13 de novembro de 1989. Essa lei determina em seu artigo 1º que “Fica instituído o Dia Nacional da Conservação do Solo a ser comemorado, em todo o País, no dia 15 de abril de cada ano”.

A Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, impõe ao poluidor e ao degradador a obrigação de recuperar e/ou indenizar danos causados. Já a Lei nº 10.406, de 10 de janeiro de 2002, determina, em seu art. 1.228, § 1º, que o direito de propriedade deve ser exercido de modo que sejam preservados a flora, a fauna, as belezas naturais, o equilíbrio ecológico e o patrimônio histórico e artístico, bem como evitada a poluição do ar e das águas.

Os solos são fontes naturais de elementos metálicos, a concentração de metais varia regionalmente com a litologia e localmente com a pedogênese. No entanto a atividade antrópica pode alterar os níveis de concentração, tornando-se prejudicial à saúde humana e ao ambiente. (SILVA, 2012). A falta de valores orientadores dificulta a ação por parte do órgão ambiental do estado de forma a garantir o monitoramento dos teores de metais pesados em solos. Partindo desse pressuposto, agências de proteção ambiental têm sugerido a determinação de valores que permitem controlar os níveis de contaminação e poluição nos solos em cada região (CETESB, 2001; SOARES, 2004). No Brasil, devido sua grande extensão territorial e diferenças geológicas, pedológicas e geomorfológicas, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), dispôs em sua resolução nº 420, de dezembro de 2009, que cada estado da Federação estabelecesse critérios e valores orientadores quanto a presença de metais nos solos, afim de garantir a proteção do mesmo.

Os valores de referência de qualidade (VRQ) dizem respeito à medida da concentração natural de elementos químicos em solos na ausência ou mínima interferência humana (GOUGH et al., 1994). O estudo é feito a partir de coletas de considerável número de amostras da mesma litologia na área em estudo. Comparações são feitas em áreas contaminadas e não contaminadas, a fim de se fazer a distinção da origem do metal pesado, se o mesmo é natural ou antropogênico (BIONDI, 2010; MATSCHULLAT et al., 2000).

No Maranhão, uma parcela da população sobrevive da agricultura e pecuária, atividades potencialmente poluidoras. Indubitavelmente, o uso indiscriminado de agrotóxicos e a falta de saneamento básico têm sido questões a se resolver no Estado. Além disso, há o crescente número de indústrias, onde resíduos e efluentes descartados de maneiras inadequadas podem levar, de forma decisiva, a um sério comprometimento da qualidade dos solos.

Estados como São Paulo (CETESB, 2001), Espírito Santo (PAYE et al., 2010), Rio Grande do Norte (PRETSON et al., 2010), Mato Grosso e Rondônia (SANTOS, 2011), Amazônia (NASCIMENTO, 2018) e Pernambuco (BIONDI, 2010) concluíram estudos objetivando definir os VRQs e atender à determinação da legislação vigente (Resolução Conama 420/2009).

Assim, para fazer cumprir o que estabelece a legislação, foram realizados estudos e pesquisas para definir o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) para substâncias metálicas dos solos de todo o Estado do Maranhão. O presente trabalho teve como base o projeto “Estudo Sistemático para Caracterização dos Solos e Avaliação da Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado do Maranhão, em Relação à Presença de Substâncias Químicas”, coordenado pela Prof.^a Dra. Gilvanda Silva Nunes (UFMA) e apoiado pela Secretaria de Estado do Meio Ambiente (SEMA), em atendimento à referida legislação.

O inicia-se com a classificação e a determinação da granulometria dos solos maranhenses, seguindo-se à determinação das concentrações de treze elementos, fornecendo uma estimativa dos VRQs destes, incluindo os principais metais pesados, para o Estado. Vale ressaltar a necessidade de se estabelecer critérios para planejar as ações de gerenciamento, devendo-se observar a priorização de áreas com população potencialmente exposta a fontes de contaminação as mais diversas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Classificar e caracterizar solos maranhenses, bem como determinar os teores naturais (*background*) de metais pesados nos solos do Estado do Maranhão, estabelecendo parâmetros iniciais para definição dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs).

2.2 Objetivos Específicos

- Definir áreas para se constituírem em pontos de amostragem, considerando as mais variadas tipologias de solos, feições geomorfológicas e englobando os biomas mais representativos;
- Realizar as análises granulométricas e físico-químicas dos solos amostrados;
- Otimizar e avaliar a eficiência do método analítico baseado na técnica Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES);
- Aplicar o método baseado em ICP-OES na determinação dos metais pesados das amostras de solo;
- Tratar os dados estatisticamente, estabelecendo uma correlação entre a granulometria e os teores de metais pesados nos solos analisados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais Pesados: Fonte de Contaminação em Solos

O termo “metal pesado” tem sido muito utilizado na literatura para grupos de metais, semimetais e até não-metais que são associados à contaminação ou potencial de toxicidade (DUFFUS, 2002). No entanto, Malavolta (1994) designou a expressão como elementos da Tabela Periódica que possuem densidade superior a 5 g.cm^{-3} ou número atômico maior que 20. Embora não exista um termo autorizado por uma comunidade científica especializada, como a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o presente trabalho vai abordar o termo em questão para elementos químicos com potencial tóxico sendo metais e semimetais com potencial tóxico.

Os metais são componentes naturais de rochas e solos, podendo ter origem de outras fontes adicionadas ao solo. Em baixa concentração, alguns metais pesados são essenciais para o crescimento e vida de diversos organismos, não apresentando risco ao homem e à natureza. São exemplos o sódio, potássio, cálcio e magnésio que são essenciais para o metabolismo do corpo humano. Porém, em elevadas concentrações se torna nocivo, uma vez que apresentam características bioacumulativas nos níveis tróficos da cadeia alimentar, tornando-se tóxico (MOMODU; ANYAKORA, 2010; ZHAO et al., 2007; TSUTIYA, 1999). A alta taxa de metais em solos pode ser devido ao intemperismo mecânico, biológico e químico por apresentarem condutibilidade, raio iônico e estado de oxidação distintos. Dessa forma, podem ser precipitados e adsorvidos à superfície de minerais secundários (argilas, óxidos de Fe, Al e Mn) e à matéria orgânica do solo. Há também o processo de lixiviação pela solução do solo (ALLEONI et al., 2005; BERTONCINI; MATTIAZZO, 1999).

O acúmulo de metais pesados no solo ao longo do tempo pode atingir o nível de contaminação ou poluição. Para Pierzynski e Vance (2005), *contaminação* e *poluição* são dois termos diferentes e precisam ser cuidadosamente mencionados. A contaminação acontece quando a concentração do metal está maior do que ocorre naturalmente, porém ainda não causando prejuízos à biota ou ao homem. Já a poluição, apresentando também o teor superior ao encontrado do seu estado natural, causa danos aos organismos vivos. Por essa razão, um solo pode estar contaminado, mas não poluído.

Do ponto de vista tecnológico, é possível atestar a existência de contaminação e poluição dos solos quando indústrias utilizam tecnologias inadequadas formando resíduos perigosos. Muitos metais pesados são despejados em solos por atividades agrícolas e de mineração, assim

como na queima de combustíveis fósseis e pelo uso descontrolado de fertilizantes e pesticidas (BIOND, 2010; FILHO, 2008; LU et al., 2012) A falta de controle e o descarte inadequado dos metais pode ocasionar impactos na estrutura e funcionamento dos ecossistemas. Uma vez que o solo exerce importante papel para a manutenção do meio ambiente, como função o suporte de plantas, animais e homens, ser a base para produção de alimentos, proteção de aquíferos subterrâneos e entre outros fatores (ALLOWAY, 1990).

Com o crescimento industrial e populacional em diversos países, muitos órgãos ambientais têm se preocupado com a quantidade de metais tóxicos despejados nos solos de forma desregulada (HOFER et al., 2013). A Holanda foi o país pioneiro a criar um programa para a normalização e avaliação de contaminação do solo, partindo do princípio da sua multifuncionalidade na agricultura, ecologia, transporte e suprimento de água potável (CETESB, 2001). Posteriormente vários países criaram suas próprias legislações para níveis de contaminação do solo. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama) publicou a Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe de critérios de valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Determinou também que cada estado da Federação estabelecesse seus próprios VRQs, considerando a grande extensão territorial do Brasil, com ampla diversidade geológica, pedológica e geomorfológica.

3.2 Valores de Referência de Qualidade (VRQs)

Os Valores de Referência de Qualidade dizem respeito à concentração natural de uma substância encontrada no solo, sem que este tenha passado por intemperismo. O estudo é feito por base de análises estatísticas das concentrações encontradas a partir de amostras coletadas em determinada região (ZHAO et al., 2007).

O VRQ é usado como referência para avaliar o grau de poluição do solo por metais pesados. Assim, é importante obter esses valores para ações de monitoramento de qualidade, prevenção e suspeitas de contaminação. É necessário que haja coleta de amostras em lugares preferencialmente com mínima influência antrópica ou em áreas de mata nativa (PRESTON et al., 2014). Matschullat et al. (2000) afirmaram ainda que deve ser coletado grande número de amostras em uma extensa área, tendo em vista as diferentes fontes de origem dos metais pesados. A etapa de digestão ácida, que antes acontecia de forma laboriosa, mediante digestão em banho de areia ou bico de Bunsen, passou a ser mais rápida pelo emprego de digestores que empregam radiação micro-ondas e elevadas potências, como o sistema mostrado no Anexo A1.

São Paulo foi o primeiro estado brasileiro a se preocupar em propor os VRQs de substâncias potencialmente tóxicas. Em 2001, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) publicou a primeira lista de valores orientadores para solos contemplando toda a região do Estado. Após isso, com a Resolução Conama 420/2009, outros estados propuseram seus valores. Paye et al. (2010), por exemplo, estabeleceram os VRQs em mg.kg^{-1} , de onze elementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn) para o Estado do Espírito Santo. Já para os estados de Mato Grosso e Rondônia, Santos e Alleoni (2012) determinaram os VRQs de sete elementos (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e avaliaram duas metodologias para extração de metais pesados no solo. Preston et al. (2014), por sua vez, estudaram os metais pesados presentes em solos do Rio Grande do Norte, relacionando-os com a geopedologia. Os autores citados utilizaram métodos oficiais de extração, seguida de análise por ICP-OES para obtenção das concentrações dos metais pesados. Concluíram, ressaltando a importância de se estabelecer valores orientadores para os solos de cada estado, devido a diferença dos solos de cada região.

3.3 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

O desenvolvimento de técnicas instrumentais analíticas possibilitou a determinação quantitativa e qualitativas de elementos químicos no âmbito da simplicidade e do rápido processo de análise. Os métodos espectroscópicos foram decisivos para o avanço da tecnologia devido a ampla gama de aplicações em diversas áreas, como na toxicologia, agricultura, medicina e química forense (JUNIOR et al, 2006).

A espectrometria atômica óptica baseia-se na análise de amostra líquida no princípio de nebulização permitindo uma resposta multielementar (GAZULLA et al., 2017). Consiste num fenômeno que envolve elétrons na camada de valência em que cada elemento pode ser medido através da absorção, emissão ultravioleta ou radiação visível dependendo de cada método. São determinados no meio gasoso na forma de íons elementares ou átomos individuais. Uma das vantagens desse método é a possibilidade de determinação simultânea de mais de 70 elementos químicos, além da alta sensibilidade. Geralmente possui detecção analítica por ppm, ppb e concentrações menores. (HARRIS, 2007; SKOOG, et al., 1998).

Segundo Skoog (1998), a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) teve seu desenvolvimento da década de 70. Esse método tem início com a atomização da amostra que passa do estado líquido para o gasoso de íons e átomos. Essa atomização pode ser realizada por chamas, centelha elétrica, atomizadores eletrotérmicos e

plasmas indutivamente acoplados. Sendo o último utilizado em espectrometria atômica de massa e espectrometria atômica óptica. Segundo Hou e Jones (2000), a técnica ICP-OES pode ser utilizada para determinar diversos tipos de elementos, como mostrado no Quadro 1. As fotos do Anexo A2 mostram o sistema ICP-OES empregado no presente estudo.

Quadro 1 - Elementos que são detectados por ICP-OES

Metais alcalinos e alcalinos terrosos	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba
Terras raras	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U
Metal de transição	Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Nb, Zr, Mo, Ru, Th, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg
Outros	B, C, N, Al, Si, P, S, Cl, Ga, Ge, As, Se, Br, In, Sn, Sb, Te, I, TI, Pb, Bi

Fonte: adaptado de Hou e Jones (2000)

A espectrometria é atualmente o método mais utilizado para estudo em solos. Paye et al. (2010), Preston et al. (2014) e Nascimento et al. (2018) utilizaram a ICP-OES na determinação de metais pesados em solos no estado do Espírito Santo, Rio Grande do Norte e Amazônia respectivamente. Assim, é importante ressaltar a importância do uso dessa tecnologia, tendo em vista os benefícios desse método.

3.4 Compartimentos Geológicos, Pedológicos e Geomorfológicos mais Representativos do Estado do Maranhão

3.4.1 Geologia

O compartimento geológico no estado do Maranhão é composto por rochas sedimentares, oriundas das bacias sedimentares que correspondem a 90% da extensão territorial. Sendo que no Noroeste do estado, há existência de rochas de origem ígnea e metamórfica. As rochas sedimentares, por sua vez, são formadas pela junção de fragmentos de rochas ígneas e metamórficas ou das próprias rochas sedimentares preexistentes. No Maranhão, o tipo de rocha

sedimentar predominante e que caracteriza a litologia maranhense é o Arenito (LOPES; TEIXEIRA, 2013, p 17).

Dos aspectos relevantes superficiais, as principais unidades estratigráficas no estado são a formação Itapecuru, a formação Corda, a formação Codó-Grajaú, a formação Pedra de Fogo, a formação Barreiras), a formação Mosquito, e a formação Motuca (Quadro 2).

Quadro 2 - Aspectos dominantes do compartimento geológico no Estado do Maranhão

UNIDADE/FORMAÇÃO	LITOLOGIA	Percentagem no Estado
Itapecuru	Arenito	> 50%
Corda	Arenito	12%
Codó-Grajaú	Siltito/Argilito	12%
Pedra de Fogo	Arenito	12%
Coberturas	Arenito	5%
Mosquito	Basalto	3%
Motuca	Arenitos/Siltitos	3%

Fonte: Brasil (1986).

3.4.2 Pedologia

As ordens de formação dos solos encontrados no Estado do Maranhão são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Principais ordens de solos predominantes no Estado do Maranhão

TIPO DE SOLO	ÁREA (Km ²)	ÁREA (%)	MUNICÍPIOS
Latossolos – L	116.541,5	34,96	todos
Argissolos – Ag	87.541,80	26,26	todos
Plintossolos – PT	50.638,30	15,19	todos
Neossolos– R	45.037,70	13,51	todos
Gleissolos – G	7.367,40	2,21	Todos, notadamente na Baixada Maranhense, Beiras de rios
Solos indiscriminados de mangue – SM	7.167,40	2,15	Nos 640 km de área de mangue existentes no Estado.
Terra Roxa Estruturada – TR / Nitossolo (nova terminologia adotada)	4.600,40	1,38	Grajaú e em pequenas ilhas em Fortaleza dos Nogueiras, Porto Franco, Estreito, São Pedro dos Crentes, Feira Nova do Maranhão, São João do Paraíso, Sítio Novo.
Total	318.894,50	95,66	

Fonte: Adaptado de IMESC – Perfil Econômico do Maranhão 2006-2007.

Dada a sua grande extensão territorial, o Maranhão apresenta ampla diversidade de solos. Importante ressaltar que em qualquer município do estado podem-se encontrar Latossolos – L, Argissolos – Ag, Plintossolos – PT, Neossolos– R e Gleissolos – G. A exceção são os municípios de Grajaú e as pequenas ilhas nos municípios de Fortaleza dos Nogueiras, Porto Franco, Estreito, São Pedro dos Crentes, Feira Nova do Maranhão, São João do Paraíso e Sítio Novo, cujos tipos de solos que mais se destacam é o Nitossolo. Com base no Perfil Econômico do Maranhão 2006-2007 pode-se organizar as principais ordens de solo (Quadro 3).

3.4.3 Geomorfologia

O relevo maranhense é caracterizado por baixas superfícies de aplainamento em meio a extensas planícies fluviomarinhas, baixos platôs e chapadas (DANTAS et al., 2013, p. 33). Apresenta feições típicas das litologias dominantes das bacias sedimentares (Parnaíba, São Luís e Barreirinhas) submetidas a longos períodos de atividades dos agentes externos, modelando as formas tabulares e subtabulares das superfícies erosivas e deposicionais (FEITOSA E TROVÃO, 2006). De forma mais clara e simplificada, o relevo predominante é a planície, estende desde o litoral até a parte central do estado, e o planalto, onde se concentram as maiores altitudes, localiza-se no Centro-Sul e no Noroeste do Maranhão.

As grandes unidades geomorfológicas individualizadas no espaço maranhense são mostradas no Quadro 4 (Atlas do Maranhão, IBGE 1984), sendo resumidas a seguir.

a) Chapadões, Chapadas e “Cuestas” – ocupando quase toda a porção meridional, corresponde à área dos remanescentes da Superfície Sul-americana, que perde lentamente altitude em direção norte. Nesta unidade geomorfológica encontra-se as áreas mais elevadas do estado com altitudes entre 200 e 800 m;

b) Superfície Maranhense com Testemunhos – corresponde a uma área aplainada durante a ciclo Velhas, dominada, em parte, por testemunhos tabulares da superfície de cimeira, principalmente na porção central do estado, estendendo-se em direção ao litoral. Os relevos residuais que precedem os chapadões interiores são caracterizados pela presença de baixas colinas e morrotes cônicos dispersos sobre a superfície aplainada esculpidos em sedimentos Terciários;

c) Golfão Maranhense – área resultante do intenso trabalho da erosão fluvial do Quaternário antigo, posteriormente colmatada, originando uma paisagem de planícies aluviais, ilhas, lagoas rios divagantes. Constitui o coletor do principal sistema hidrográfico do Maranhão.

Nesta unidade encontra-se a ilha do Maranhão com a respectiva cidade de São Luís (Capital do estado);

Quadro 4 - Unidades Geomorfológicas com as respectivas feições morfológicas existentes em alguns municípios do estado do Maranhão

UNIDADES GEOMORFOLÓGICAS	FEIÇÕES MORFOLÓGICAS	MUNICÍPIOS
Litoral em “rias	Planície de maré, terraços de maré, apicuns, praias arenosas e lamosas, lagoas e lagoas, ilhas flúvio-marinhas, vales fluviais, rias, falsas rias, tabuleiros costeiros.	Alcântara, Apicum Açú, Bacuri, Bequimão, Carutapera, Cândido Mendes, Cururupu, Serrano do MA, Turiaçu.
Lençóis maranhenses	Campos de dunas, estuários, praias, lençóis de areias, ilhas, bancos arenosos, lagoas interdunares, vales fluviais, tabuleiros costeiros	Água Doce do Maranhão, Araiões, Barreirinhas, Humberto de Campos, Paulino Neves, Santo Amaro do Maranhão, Tutóia
Golfão maranhense	Golfo, baías, estreitos, canais de marés, estuários, planícies aluviais, afloramentos rochosos, falésias, lagoas de inundação e barragem fluvial, lagoas, apicuns, rios divagantes, ilhas e planícies flúvio- marinhas, planície de maré com ou sem mangue.	Anajatuba, Arari, Bacabeira, Bacurituba, Cajari, São Luís, Vitória do Mearim, Viana.
Superfície maranhense com testemunhos	Superfícies dissecadas em colinas de topo convexos e/ou tabulares, lagoas, morros testemunhos (pediplano), tabuleiros dissecados, vales fluviais encaixados,	Bacabal, Barra do Corda, Brejo, Chapadinha, Caxias, Centro Novo do MA, Codó, Coelho Neto, Grajaú, Pedreiras, Peritoró, Presidente Dutra, São Luís Gonzaga do MA, Santa Luzia, Timbiras, Timon, Vitorino Freire, Zé Doca.
Chapadões chapadas e “cuestas”	Planaltos, Chapadas, Tabuleiros, Mesas, escarpas, cuevas, cachoeiras, pequenos cânions, vales fluviais encaixados, drenagem dendrítica e retangular, depressões Inter-planálticas.	Acailândia, Alto Parnaíba, Amarante do MA, Balsas, Bom Jesus das Selvas, Buriticupu, Carolina, Colinas, Estreito, Imperatriz, Mirador, Riachão, Sambaíba, São João dos Patos, São Raimundo das Mangabeiras,

Fonte: Adaptado do IBGE (1984).

d) Lençóis Maranhenses – corresponde às faixas litorânea e sublitorânea da porção oriental, constituídas pelo maior campo de dunas do Brasil desenvolvido ao longo do Quaternário. Esta unidade é caracterizada pelos campos de dunas móveis e fixas, restingas, planície de deflação eólica, pontais, planícies de maré com mangues, lagoas e lagoas;

e) Litoral em “Rias”- corresponde à porção ocidental, onde “rias” afogadas foram convertidas em planícies aluviais e são emolduradas externamente por pontões lodosos e ilhas que se formaram pela ação das marés. Neste setor do litoral são também encontradas as “falsas rias” que são na verdade a propagação dos sedimentos lamosos em direção ao mar, os quais caracterizam a inúmeras reentrâncias existentes.

As diferentes litologias e feições geomorfológicas (quadro 4) dos solos maranhenses foram consideradas no presente estudo, por ocasião do estabelecimento das estações amostrais. Sendo assim, foram coletados solos nos cinco diferentes biomas maranhenses (litoral, cerrado, pantanal, pré-amazônia e caatinga), e nas mais diferentes tipologias de solos, de forma que os VRQs pudessem ser os mais representativos possíveis.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Soluções

O desenvolvimento experimental do presente trabalho foi realizado no laboratório do Núcleo de Análise de Resíduos e Pesticidas (NARP) do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Todas as vidarias utilizadas para os experimentos foram mantidas por 24 h em solução contendo detergente Extran alcalino 2% (v/v), enxaguadas com água potável e em seguida água destilada. Os materiais volumétricos foram secos ao ar livre, já os demais materiais foram secos na estufa a uma temperatura de aproximadamente 80 °C.

O peróxido de hidrogênio 30 %, P.A (H_2O_2), o cloreto de cálcio ($CaCl_2$), o dicromato de sódio ($Na_2Cr_2O_7$), o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o cloreto de amônio (NH_4Cl) e o ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos na ISOFAR. O ácido nítrico 65 % e o Extran foram da Merck.

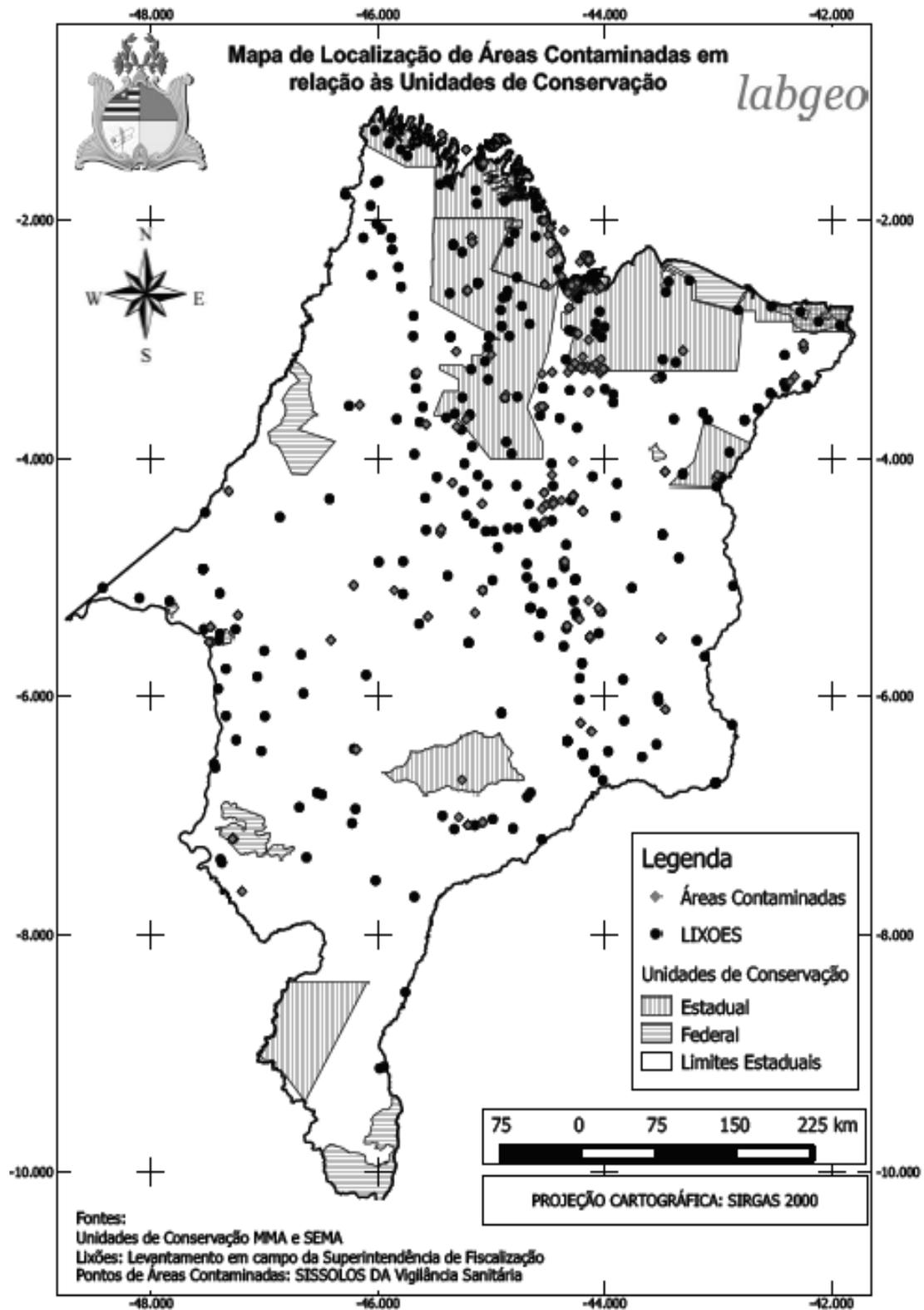
4.2 Instrumentação

Para determinadas análises físico-químicas, como o teor de matéria orgânica e a determinação de fósforo, foi utilizado um espectrofotômetro modelo AQUAMATE UV-VIS (Madison, WI 53711 USA). Para a determinação dos metais pesados, as amostras permaneceram em repouso por 20 min na capela de exaustão (QUIMIS, nº de série 1411423), em seguida a digestão foi feita com o forno micro-ondas (CEM Corporation, MARS Xpress 6.0, Matthews, NC, USA - Anexo A1). Para determinação das concentrações dos elementos no solo, foi usado o sistema de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES (Shimadzu, ICPE-9820, Japan - Anexo B2).

4.3 Área de Estudo e Coleta de Amostras

Os pontos de amostragem tiveram como base o levantamento de informações em bancos de dados, além de dados históricos disponíveis. Obedecendo a legislação (Res. Conama 420/2009), as amostras foram coletadas em áreas com mínima interferência humana, e com maior representatividade das unidades pedológicas, geológicas, geomorfológicas, representando estatisticamente a área geográfica de cada tipo de solo, e ainda considerando as unidades de conservação do Estado do Maranhão (Figura 1).

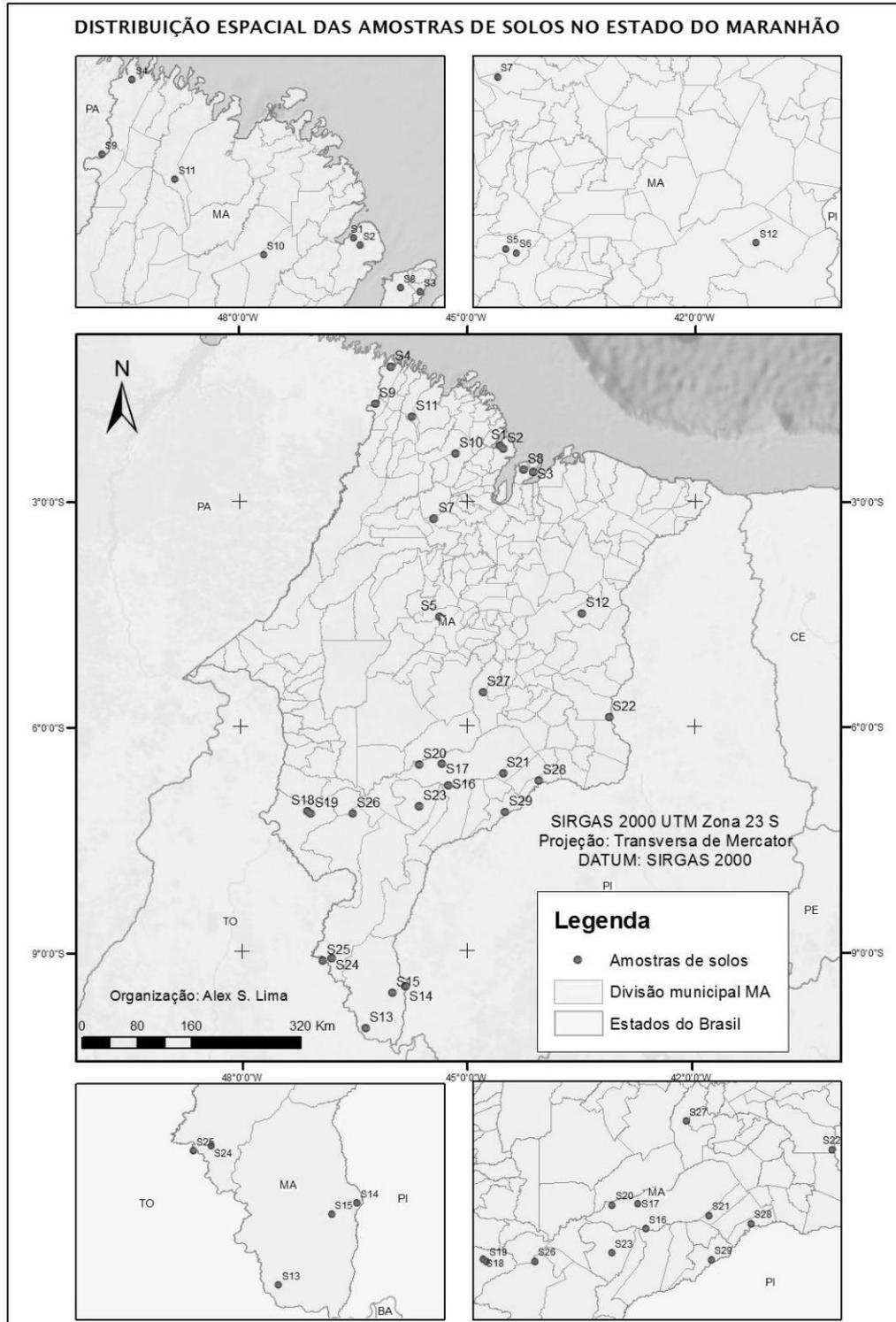
Figura 1 - Localização de áreas Contaminadas em Relação às Unidades de Conservação do Estado do Maranhão.



Fonte: SEMA (2014).

Assim, foram escolhidos 29 locais para a coleta, de modo que abrangesse toda a extensão territorial do Estado (Figura 2).

Figura 2 – Distribuição Espacial das Amostras de Solos no Estado do Maranhão



Fonte: Elaborado a partir dos metadados do IBGE (2019) e trabalho de campo (2014).

Cada amostra de solo coletada foi do tipo composta, formada por 10 sub amostras, perfazendo um universo amostral de 290 amostras para posteriores análises, no período da seca. As amostras foram coletadas numa profundidade de 0-20 cm, empregando-se um coletor metálico com pontas revestidas de polietileno, de forma a não contaminar as amostras. As coordenadas geográficas dos pontos amostrais foram anotadas com o auxílio do Sistema de Posição Global (GPS), especificando o sistema geodésico de referência (Tabela 1).

Tabela 1 - Municípios dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e classes do solo

Amostras	Município	Coordenadas	Classe do Solo
S1	Alcântara 1	2°15'37.17"S/44°33'51.08"O	Agrissolo Vermelho
S2	Alcântara 2	2°18'19.43"S/44°31'19.32"O	Latossolo Amarelo
S3	São José de Ribamar	2°36'46.54"S/44° 7'38.77"O	Agrissolo Vermelho
S4	Carutapera	2°12'28.58"S/46°18'8.13"O	Agrissolo Vermelho
S5	Paulo Ramos 1	4°32'46.36"S/45°22'16.17"O	Agrissolo Vermelho
S6	Paulo Ramos 2	4°34'40.05"S/45°17'49.90"O	Agrissolo Vermelho
S7	Penalva	3°14'11.85"S/45°26'10.12"O	Glei Penalva
S8	São Luís	2°35'9.48"S/44°15'29.45"O	Latossolo Amarelo
S9	Boa Vista do Gurupi	1° 42'31.4"S/ 46°12'16.1"O	Latossolo Amarelo
S10	Pinheiro	2°22'05.5"S/ 45° 09'04.8"O	Agrissolo
S11	Cândido Mendes	1°52'24.55"S/45°43'41.14"O	Plintossolo
S12	Aldeias Altas	4°30'1.15"S/ 43°29'10.40"O	Agrissolo
S13	Alto Parnaíba 1	10°1'49.62"S/46°21'16.25"O	Neossolo Quartz
S14	Alto Parnaíba 2	9°28'53.32"S/45°49'30.67"O	Latossolo Amarelo
S15	Alto Parnaíba 3	9°38'27.18"S/45°59'46.51"O	Neossolo Litólico
S16	Mirador 1	6° 47'45.2"S/ 45°14'41.1"O	Gleissolo
S17	Loreto	6°30'26.47"S/ 45°20'6.80"O	Latossolo vermelho-amarelo
S18	Carolina 1	7° 8'26.39"S/ 47° 6'46.29"O	Neossolo Quartz
S19	Carolina 2	7° 9'59.45"S/ 47° 4'13.32"O	Neossolo Litólico
S20	Mirador 2	6°31'21.67"S/45°37'51.82"O	Neossolo Quartz
S21	Sucupira do Norte	6°38'27.19"S/44°31'30.24"O	Latossolo vermelho
S22	Parnarama	5°52'50.52"S/ 43° 7'24.35"O	Latossolo Amarelo
S23	São Raimundo das Mangabeiras	7° 4'27.22"S/ 45°38'2.69"O	Cambissolo
S24	Balsas 1	9°05'58.4"S/ 46°48'14.1"O	Neossolo quartzarênico
S25	Balsas 2	9° 7'40.70"S/ 46°55'25.66"O	Neossolo Litólico
S26	Riachão	7°10'0.72"S/ 46°31'6.82"O	Latossolo vermelho-amarelo
S27	Tuntum	5°33'10.55"S/ 44°47'11.43"O	Luvissolo/Argissolo
S28	Nova Iorque	7°11'0.87"S/ 46°30'59.58"O	Agrissolo vermelho - amarelo
S29	Benedito Leite	7° 8'59.45"S/ 44°29'55.90"O	Neossolo Litólico

Fonte: Próprio autor (2020)

4.4 Caracterização Granulométrica e Físico-Química dos Solos

As análises físicas e químicas foram realizadas de acordo com metodologias descritas por Raij (2001) baseadas nos métodos da EMBRAPA. A determinação do pH foi feita com CaCl_2 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ por potenciometria com eletrodo padrão de hidrogênio. O teor de Matéria Orgânica (MO) foi medido por espectrofotometria com UV em comprimento de onda de 650 nm após decantação em solução de dicromato de sódio $0,667 \text{ mol.L}^{-1}$ em ácido sulfúrico 5 mol.L^{-1} .

Para o procedimento de extração de fósforo, cálcio, magnésio e potássio foi usada uma mistura de resina catiônica e aniônica sob agitação no período de 16 h. Separou-se a resina e solubilizou-se o fósforo e os cátions trocáveis com solução contendo $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4Cl e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl . A determinação do fósforo baseia-se na formação de espécies de cor azul do complexo fosfoantimonilmolibdênio, essas espécies são determinadas por espectrofotometria e apresentam absorção máxima em 720 nm.

A determinação de potássio foi feita por fotometria de chama e a de cálcio e magnésio, por espectrofotometria de absorção atômica.

A acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^+$) foi obtida com solução tampão SMP, e leitura em pHmetro.

Com os resultados do complexo sortivo, foram calculadas a soma das bases (SB), a capacidade de troca catiônica (CTC) e a saturação por bases (V%).

Para as análises granulométricas, as porcentagens de silte, argila e areia foram obtidas por peneiramento, empregando o método proposto por Raij (2006).

4.5 Determinação do Teor de Metais Pesados

4.5.1 Preparo das amostras

Foi empregado o método US-EPA 3031 (1992) para a extração dos metais nos solos. Resumidamente, uma porção de 0,2 g do solo foi transferida para o tubo de teflon do digestor MARS X-Express (Anexo A2), acrescentando 12 mL de ácido nítrico (65%) e 1 ml de peróxido de hidrogênio (30%). Após 20 min em repouso na capela de exaustão, as amostras foram submetidas à digestão no forno micro-ondas por 40 min, seguido de 50 min na rampa de temperatura em potência de 1.100 W. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas em papel filtro 70 mm para um balão volumétrico de 25 mL, onde foi completado o volume com solução de ácido nítrico 0,2% (v/v). O branco foi preparado substituindo-se a amostra de solo

por água deionizada. Em seguida, as soluções finais foram transferidas para tubos falcon e armazenadas sob refrigeração a 4°C para posteriores análises por ICP-OES. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.5.2 Análise por ICP-OES

As concentrações para os metais Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, V, Zn foram determinadas através da espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES - Anexo A2), obedecendo a determinadas condições operacionais, otimizadas em laboratório de forma a se obter melhor resposta espectroscópica para todos os elementos (Quadro 5).

Quadro 5 - Condições de operação do ICP-OES

Parâmetros	Condições
Espectrômetro	Shimadzu, Modelo 9820
Software	ICPE – Solution Launcher
Nebulizador	Concêntrico
Gerador de radiofrequência (potência)	1200 W
Vazão de argônio	Auxiliar: 0,6 L.min ⁻¹ Principal: 10 L.min ⁻¹
Fluxo do gás de arraste	0,7 L.min ⁻¹
Correção de fundo	2 pontos
Velocidade de rotação da bomba peristáltica	20-60 rpm

Fonte: Próprio autor (2020)

As figuras de mérito do método analítico, correspondentes à linearidade e à sensibilidade, foram determinadas a partir das curvas analíticas (Anexo B).

4.6 Obtenção dos Valores de Referência de Qualidade e Análises Estatísticas

Os VRQs para os 13 metais em estudo (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, V, Zn) foram obtidos a partir do cálculo de percentil 75 e 90 do universo amostral, retirando-se previamente os resultados discrepantes (*outliers*) mediante a construção gráfica “boxplot”, conforme o Anexo I da Resolução CONAMA nº 460/2009. O estudo da correlação dos metais pesados com a granulometria dos solos foi realizado utilizando o programa estatístico SigmaPlot 12.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Físico-Química dos Solos

Embora inicialmente a caracterização granulométrica e as avaliações agrônômica e nutricional dos solos não tenham sido objetos de estudo, por não se ter obrigatoriedade, em relação à Resolução Conama 420/2009, resolveu-se, uma vez de posse das amostras de solo, complementar as informações com tais dados, a fim de se ter um conhecimento acerca da viabilidade agrônômica dos solos das áreas investigadas. Os dados apresentados na Tabela 2 forneceram uma base para tal avaliação.

Tabela 2 - Resultados das Análises químicas e físicas dos solos maranhenses avaliados

Variável	Média	Mínimo	Máximo
pH (CaCl ₂)	4,01	3,45	5,00
MO (g.dm ⁻³)	27,56	7,40	138,60
P (mg.dm ⁻³)	3,57	1,30	8,80
K (mmol _c .dm ⁻³)	1,65	0,80	4,50
Ca (mmol _c .dm ⁻³)	11,48	0,00	94,50
Mg (mmol _c .dm ⁻³)	9,66	0,00	55,50
Na (mmol _c .dm ⁻³)	2,96	1,80	7,40
SB (mmol _c .dm ⁻³)	25,90	6,75	155,30
Al (mmol _c .dm ⁻³)	6,06	0,00	23,00
H (mmol _c .dm ⁻³)	37,09	20,00	90,10
CTC (mmol _c .dm ⁻³)	68,98	37,60	191,35
V %	33,57	6,85	81,15
Silte %	23,78	1,25	68,16
Argila %	7,02	1,81	17,35
Areia %	68,34	23,69	96,48

Fonte: Próprio Autor (2020). pH: potencial hidrogeniônico; CaCl₂: cloreto de cálcio; MO: matéria orgânica; P: fósforo; K: potássio; Ca: cálcio; Mg: magnésio; Na: sódio; SB: soma de bases; Al: alumínio; H: hidrogênio; CTC: capacidade de troca catiônica; V: saturação por bases.

Por serem áreas onde a influência humana é pouco sentida, isto é, onde se verifica ausência total de atividades industriais, agrícolas, lixões, etc, atividades estas que efetivamente contribuem para a alteração da qualidade dos solos, é de se esperar que os valores aqui apresentados sejam provenientes apenas das diversas relações ecossistêmicas, incluindo o próprio intemperismo do solo, além das relações que envolvem transformações biológicas naturais.

O bioma cerrado predomina em cerca de 60% do território maranhense. Os latossolos representam aproximadamente 45,7 % dos solos da região do Cerrado brasileiro, sendo descritos como muito intemperizados, profundos, não-hidromórficos, com teor de argila entre 15 e 80 % e pequena reserva de nutrientes para as plantas. Mais de 95% desses solos são distróficos e apresentam pH entre 4,0 e 5,5 e baixa capacidade de troca catiônica. A fração argila de tais latossolos é composta principalmente por caulinita, óxidos de Fe (goethita e hematita) e óxidos de Al (gibbsita). Alguns latossolos, formados de rochas mais ricas em Fe, apresentam, na fração argila, a maghemita e, na fração areia, a magnetita e a ilmenita (SCHAEFER et al., 2008).

Devido à extensa região do Estado do Maranhão, foram obtidas amplas faixas de variação para os parâmetros físico-químicos e nutricionais dos solos, como pode ser observado nos valores máximos, mínimos e médios de alguns parâmetros apresentados na Tabela 2. O pH apresentou média de 4,01, caracterizando os solos como sendo ácidos, uma consequência da pobreza do material de origem, em elementos como potássio, cálcio, magnésio e sódio, sendo esses as bases de troca do solo (EMBRAPA, 2000). Os teores médios desses cátions metálicos foram de 1,65; 11,48; 9,66 e 2,96 mmolc.dm⁻³ respectivamente. Com exceção do município de Pinheiro, que apresentou valores máximos dos macronutrientes Ca e Mg de 94,50 e 55,50 mmolc.dm⁻³, respectivamente, os demais municípios podem ser classificados como solos pobres em nutrientes.

O teor de matéria orgânica (MO) teve como média 27,56 g. dm⁻³. Segundo Santos e Zanello (2016), teores acima de 25 g.dm⁻³ podem ser considerados altos. Acrescentaram ainda que o pH baixo do solo limita a decomposição de matéria orgânica, deixando acumulado e contribuindo para o aumento do teor de CTC (capacidade de troca catiônica). Que por sua vez, apresentou variação de 37,60 a 191,35 g. dm⁻³. Segundo Silva (2016), valores altos para a capacidade de troca catiônica garantem alto poder de retenção favorecendo a adsorção de alguns poluentes iônicos.

Outro parâmetro estudado foi a saturação por bases (V%). Dentre as amostras analisadas, os valores de V apresentaram-se de forma heterogênea, variando de 6,85 a 81,15 %. A fertilidade dos solos pode ser caracterizada de acordo com o nível de V%, solos eutróficos (férteis) com valores de V \geq 50% e solos distróficos (pouco férteis) com valores menores que 50%. Índice baixo de V% significa que há pequenas quantidades de cátions Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ - situação comum para solos arenosos em áreas tropicais (EMBRAPA, 2000). Para as amostras estudadas, 80% apresentaram-se com caráter de solos distróficos, tipicamente com saturação de bases e de alumínio trocável menores que 50%, mais especificamente considerados

epidistróficos, pois a caracterização foi em horizontes superficiais.

5.2 Teores Naturais (*Background*) de Metais Pesados nos Solos

5.2.1 Otimização e eficiência do método analítico

Nos últimos anos, observa-se um crescente interesse dos laboratórios brasileiros que realizam não só análises de fertilidade de solos, mas também controle de qualidade ambiental. A preferência atual pela técnica espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em detrimento às técnicas analíticas clássicas, baseadas na titulometria, ou mesmo às técnicas instrumentais baseadas na absorciometria, tais como a espectrofotometria por absorção atômica (AAS) ou a espectroscopia por absorção em chama, deve-se à possibilidade da determinação simultânea de diferentes metais em uma ampla faixa de concentrações em extratos de interesses os mais variados. Assim, amostras não só de solos, mas também de alimentos, biológicas, plantas e fármacos, têm sido amplamente analisadas por ICP-OES com extrema rapidez, sendo que, adicionalmente, essa técnica mostra-se extremamente sensível e reprodutível.

O solo é um compartimento ambiental complexo. No presente estudo, as coletas foram realizadas na camada superficial do solo (até 20 cm de profundidade), o que torna a amostra ainda mais complexa, uma vez que é exatamente nessa fração que se encontra o maior teor de umidade e de matéria orgânica, esta última na forma de ácidos fúlvicos e húmicos. Nessa fração, encontra-se também praticamente toda a macro e microbiota do solo. Assim, para se ter uma maior eficiência na análise dos metais pesados, foi necessária uma otimização prévia das condições de todo o processo analítico, desde a otimização da etapa de extração do analito da matriz solo, mediante emprego de um forno micro-ondas com temperatura e pressão controladas, até a otimização das condições instrumentais empregadas no ICP-OES.

Para a etapa de obtenção dos extratos, esta foi realizada pela mistura do solo com ácido nítrico (HNO_3) concentrado, diretamente em um tubo de digestão, de modo a não ultrapassar 0,5 g da amostra em massa seca. Inicialmente, a mistura foi submetida a um programa de aquecimento em forno de microondas, cujas condições de operação são apresentadas na Tabela 3 (AOAC, 2002, com modificações). Percebeu-se que, em grande parte das amostras de solo, a digestão pela adição unicamente do HNO_3 não se completou, provavelmente em virtude do maior teor de matéria orgânica.

Tabela 3 - Programa de digestão ácida em forno microondas adotado inicialmente, de acordo com os métodos constantes no próprio equipamento.

Etapas	Potência (W)	Duração (min)
1	250	3
2	630	5
3	500	22
4	0	15

Fonte: Próprio Autor (2020), adaptado de AOAC (2002).

Percebeu-se que em grande parte das amostras a digestão não se completou, provavelmente em virtude do maior teor de matéria orgânica. Dessa forma, as condições descritas na Tabela 3 foram mantidas, porém optou-se por realizar uma etapa prévia de digestão da matéria orgânica em presença de água oxigenada, o que resolveu o problema.

Após a otimização das condições de extração, procedeu-se à definição dos comprimentos de onda (λ , nm) para cada elemento e à construção das curvas analíticas dos respectivos metais, obtidas com seis pontos de concentração. As curvas analíticas dos metais analisados encontram-se no Anexo B. A otimização instrumental para a determinação de cada espécie mineral estudada foi feita mediante sensibilidade, linearidade e comprimento de onda.

A sensibilidade instrumental, empregando-se ICP-OES, foi determinada pelo cálculo do limite de detecção (LD), que representa a concentração ou massa mínima do analito que pode ser detectada, em um nível de confiança conhecido (SKOOG et al., 2009), o qual foi obtido por meio da razão entre a média de dez (10) determinações do desvio padrão do sinal do branco dos padrões (S_{br}) e a inclinação da curva analítica (m), multiplicado pelo fator 3, conforme expressão (1):

$$LOD = \frac{3 \cdot S_{br}}{m} \quad (1)$$

O coeficiente de determinação (R^2) fornece uma indicação da linearidade, sendo um atributo do método que correlaciona diretamente a concentração do analito à resposta instrumental (SKOOG et al., 2009). A Tabela 4 fornece e os valores de R^2 , LD e λ para cada elemento.

Os valores de R^2 , bastante próximos da unidade, evidenciaram a elevada linearidade e a confiabilidade estatística do método analítico. Já os baixos valores de LD indicaram uma elevada sensibilidade, o que evidenciou a adequada seleção dos comprimentos de onda, após otimização da resposta espectral.

Tabela 4 – Figuras de mérito do método de análise dos metais estudados

Elemento	LD (mg.kg⁻¹)	R²	λ (nm)
Cd	3,54E-04	0,999	226,502
Co	3,11E-04	0,999	228,616
Cr	1,66E-04	0,999	267,716
Cu	0,0039704	0,999	324,754
Mn	1,87E-05	0,999	257,610
Ni	6,83E-04	0,999	231,604
Pb	0,0022743	0,999	220,353
Sb	1,64E-04	0,999	231,147
Sc	1,28E-05	0,999	361,384
Se	0,0161678	0,999	196,090
Sn	0,0045874	0,999	189,989
V	1,69E-04	0,999	311,071
Zn	3,89E-04	0,999	213,856

Fonte: Próprio autor (2020)

5.2.2 Teores dos metais nos solos

O surgimento de metais pesados em solos originais está relacionado principalmente à sua litologia, sendo que a adsorção de metais pesados por esses solos depende de vários fatores, como teores de argila, de matéria orgânica, de óxidos de Fe, Al e Mn, pH, superfície específica e a própria constituição mineralógica do solo (ALLEONI et al., 2005). Características físicas e químicas dos íons ou moléculas podem influenciar a capacidade adsorptiva dos componentes e agregados do solo (ALLEONI et al., 2009).

Nessa etapa do trabalho, além de se levantar os teores dos metais nos solos maranhenses e determinar os VRQs, optou-se também por fazer uma comparação destes com os já determinados em alguns estados brasileiros. Assim, foi realizada uma busca na literatura de referência, bem como nos sites oficiais, tais como o do Ministério do Meio Ambiente, MMA.

Os solos maranhenses mostraram-se bastante heterogêneos quanto aos teores de metais pesados, como pode ser visto na Tabela 5. Para os elementos Cr e Mn, por exemplo evidenciaram uma alta variabilidade de alguns resultados, considerando as diferentes tipologias dos solos.

De acordo com Alleoni et al. (2005) e Guilherme et al. (2005), os teores de metais pesados diferem de região para região principalmente por fatores pedogenéticos e o material que os origina. No entanto, Peyre et al. (2010) observaram que os valores variam significativamente

entre as amostras de solos pertencentes tanto à mesma classe como em classes diferentes, mas em regiões próximas.

Tabela 5 - Teores naturais de metais pesados (*background*) nos solos do estado do Maranhão

Elemento	Teores (mg.kg ⁻¹)		
	mínimo	máximo	média
Cd	0,00	8,02	2,18
Co	0,18	48,34	4,81
Cr	0,87	339,06	129,39
Cu	0,80	119,53	27,86
Mn	9,66	1141,07	172,61
Ni	3,28	169,51	57,17
Pb	0,06	3,00	0,94
Sb	0,12	48,10	5,63
Sc	0,00	25,59	5,93
Se	0,06	7,00	4,00
Sn	58,19	59,44	58,81
V	2,70	319,64	62,19
Zn	5,31	334,13	59,92

Fonte: Próprio Autor (2020)

Os valores médios de concentração para os elementos Co (cobalto) (4,81 mg.kg⁻¹) e Pb (chumbo) (0,94 mg.kg⁻¹) foram inferiores aos observados em outras regiões do Brasil (PRETSON et al., 2010; PEYE et al., 2010; SANTOS, 2011; NASCIMENTO, 2018). Para os elementos cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn), as concentrações encontradas foram em geral menores que aquelas dos solos do Paraná (Cu: 141,72 mg.kg⁻¹; Mn: 736,84 mg.kg⁻¹; Zn: 75,26 mg.kg⁻¹) (MINEROPAR, 2005); porém superiores às médias obtidas para os estados do Rio Grande do Norte, Espírito Santo e Amazonas.

O teor natural de cromo (Cr) para o Maranhão foi de 129,39 mg.kg⁻¹, o segundo maior, quando comparado aos outros metais estudados. Nos estados de Minas Gerais (CAIRES, 2009) e do Paraná (MINEROPAR, 2005), foram obtidas concentrações naturais relativamente próximas às dos solos maranhenses. Segundo Malavolta (1994), os teores naturais para o Cr nos solos variam entre 100 a 300 mg.kg⁻¹, nas valências +3 e +6, respectivamente.

Os solos maranhenses possuem teores de cádmio (Cd) relativamente mais baixos, variando de 0,00 a 8,02 mg.kg⁻¹, quando comparados aos teores dos estados onde o VRQ já foi determinado para esse metal. Vale mencionar que o pH baixo altera a dinâmica natural do cádmio, fazendo com que sua solubilidade aumente. Dessa forma, o elemento acaba sendo

pouco adsorvido pelos coloides orgânicos e minerais do solo. Ainda nesse contexto, a mobilidade desse elemento e as perdas por lixiviação podem ser as causas para teores baixos nos solos (NAIDU et al., 1994; PARDO, 2000; OLIVEIRA e MATIAZZO, 2001), fato que pode ser melhor elucidado analisando-se águas superficiais e subterrâneas presentes nas regiões investigadas.

Assim como para o metal Cd, o teor do elemento antimônio (Sb) também foi relativamente mais baixo ($5,63 \text{ mg.kg}^{-1}$), porém maior que o Rio Grande do Norte e Amazonas. Os níveis médios desses metais estão mais associados ao intemperismo do que à composição química natural dos solos, podendo estar relacionado à pobreza desses elementos nas rochas (KABATA e PENDIAS, 2001).

Comportamento diferente foi observado para o metal níquel (Ni), para o qual os valores de concentração foram relativamente maiores, em relação aos encontrados nos estados RN, ES, MT, RO e AM (PRETSON et al., 2010; PEYE et al., 2010; SANTOS, 2011; NASCIMENTO, 2018). Os baixos teores de Ni para esses estados foram provavelmente devido à pobreza do metal na rocha mãe, e conseqüentemente na formação natural do solo, classificados em sua maioria como gnaisses ácidos (SANTOS, 2011). Por outro lado, o teor de Ni encontrado em solos de outros países pode ser aproximado ao teor encontrado no presente estudo. Chen et al. (1991) reportaram, por exemplo, concentrações naturais de Ni na ordem de 60 mg.kg^{-1} , em solos australianos, teor médio que se aproxima do encontrado no Estado do Maranhão ($57,17 \text{ mg.kg}^{-1}$).

As diferenças nos teores médios dos metais pesados estudados em diversos estados do Brasil, assim como no mundo, refletem a importância da determinação dos valores de referência para cada região. É importante ressaltar que há vários métodos de extração, o que pode causar variações nos resultados obtidos. Dessa forma, faz-se necessária a uniformização dos métodos de obtenção dos valores naturais, para que haja maior controle por parte de órgãos ambientais.

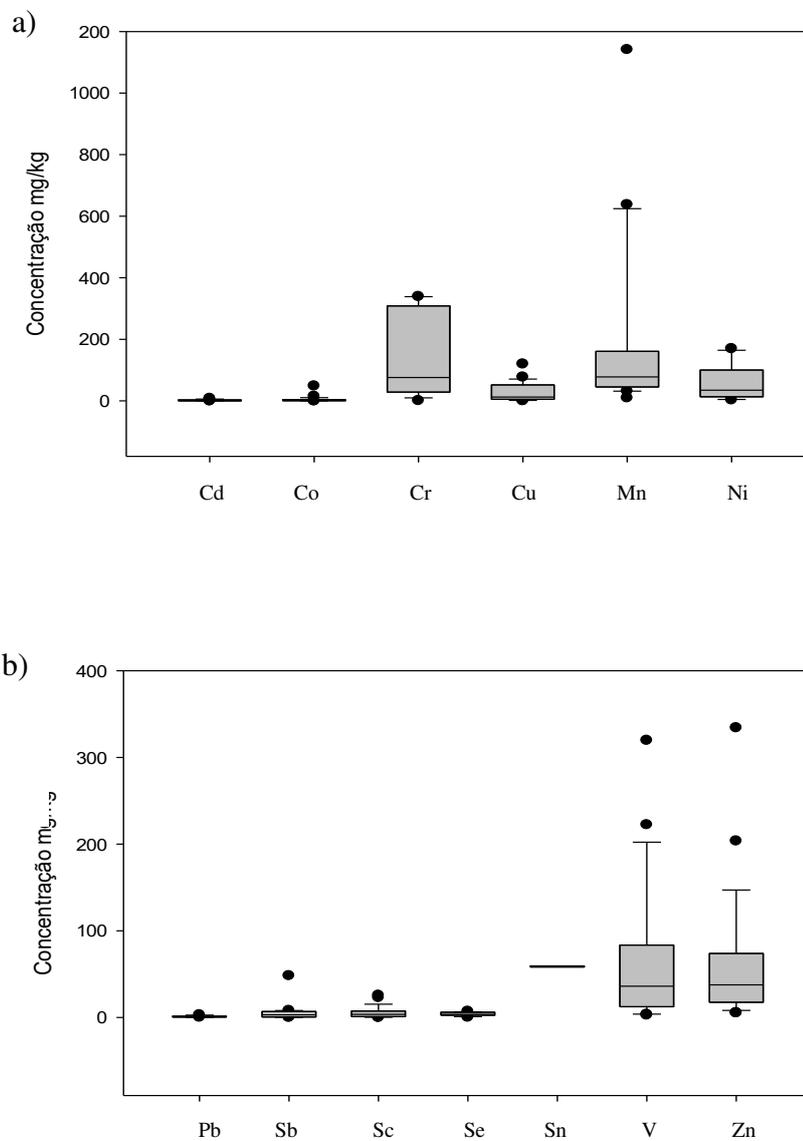
5.3 Valores de Referência de Qualidade – VRQs

De acordo com a atual legislação brasileira (CONAMA, 2009), os VRQs podem ser determinados com base no percentil 75 (quartil superior) ou 90 do espaço amostral, sendo que as determinações das concentrações dos metais nas estações amostrais devem ser realizadas após coletas em duas estações, uma seca e outra chuvosa. Os resultados aqui apresentados

representam um estudo preliminar, proveniente das análises de amostras coletadas na estação seca, entre julho de 2014 a janeiro de 2015.

Inicialmente, fez-se necessário avaliar os resultados discrepantes, retirando-os para se obter os VRQs. Dados anômalos podem prejudicar os resultados de forma negativa, já que são valores que fogem da normalidade. Pela avaliação gráfica do bloxpot (Figura 3), para amostras de solos do Maranhão, percebeu-se que houve *outliers*, mesmo que em pequena quantidade.

Figura 3 - Representações do tipo Bloxpot dos teores naturais de metais pesados do Maranhão, para retirada de valores anômalos



Fonte: Próprio Autor (2020)

Observou-se que, para os elementos Mn, V e Zn, os valores de concentração estiveram muito acima da média de teores naturais, além de uma distribuição pouco homogênea desses metais na camada superficial do solo. Com isso, sugere-se que haja investigações mais aprofundadas nas áreas onde houve discrepância significativa de concentração.

Para o estabelecimento dos VRQs do Estado do Maranhão, optou-se por obter os valores a partir do percentil de quartil superior (75). Fazendo-se uma comparação entre os VRQs obtidos pelo cálculo dos percentis 75 e 90, percebe-se que apenas os metais Cr, Mn e V foram observadas diferenças superiores a 20% (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os solos do Estado do Maranhão, obtidos a partir dos percentis 75 e 90

Elemento	VRQ (mg.kg ⁻¹)	
	P 75	P 90
Cd	2,88	4,91
Co	3,64	4,80
Cr	82,96	109,06
Cu	48,61	54,38
Mn	95,66	125,97
Ni	34,95	44,56
Pb	1,06	1,48
Sb	4,98	7,46
Sc	7,06	11,43
Se	5,64	6,33
Sn	59,13	59,31
V	56,88	112,63
Zn	70,59	76,87

Fonte: Próprio Autor (2020).

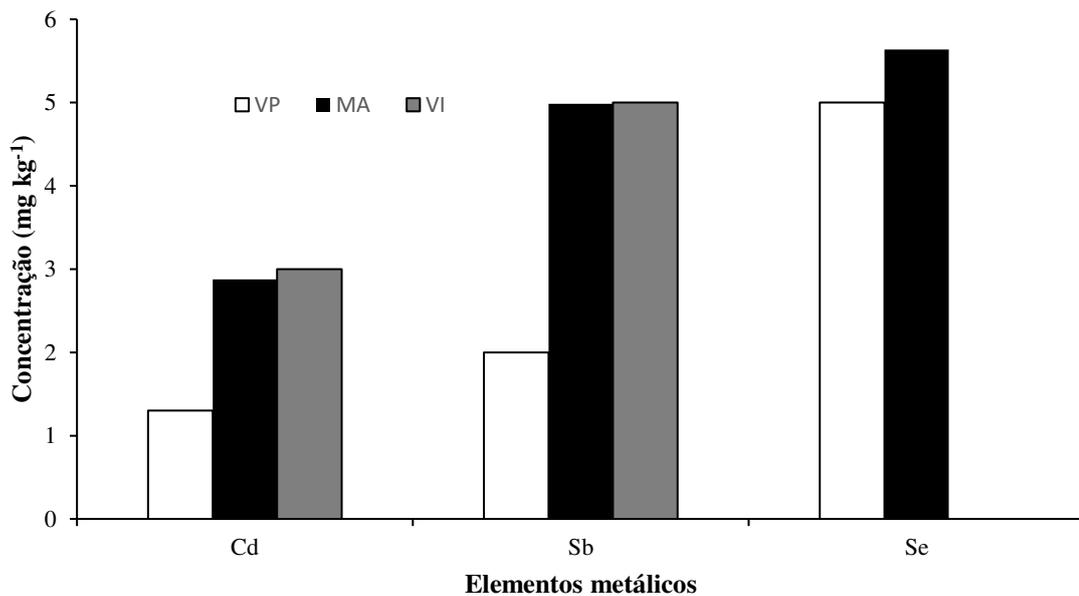
VRQ = valor de referência de qualidade; P = percentil.

Para os estados RN, SP, MG, MT e RO foi adotado o percentil 75 para determinação dos VRQs. Já para o Estado do ES, Paye et al. (2010), adotaram o percentil 90 para estabelecer os VRQs. Para esses autores, é mais eficaz adotar o valor menos restritivo (P 90), visto que a maioria dos valores que representaram o quartil superior são significativamente menores comparados ao percentil 90. Afirmam ainda que a escolha do percentil 90 ajuda na monitoração de órgãos ambientais, aumentando o número de casos suspeitos de contaminação. Por outro lado, não justifica maior qualidade ambiental, pois o estudo é realizado em áreas minimamente expostas ao impacto antrópico.

No presente trabalho, foram estabelecidos VRQs no percentil superior para os metais, visto que o P 75 é bem mais restritivo e garante a eficiência no controle de qualidade.

Os VRQs estabelecidos no quartil superior para os elementos Cd, Sb e Se apresentaram-se ma que os valores de prevenção estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2009), e próximos aos valores de investigação, conforme exposto na Figura 4.

Figura 4 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os elementos Cd, Sb e Se do Estado do Maranhão (MA) com os Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI) definidos pelo CONAMA (Resolução 420/2009)

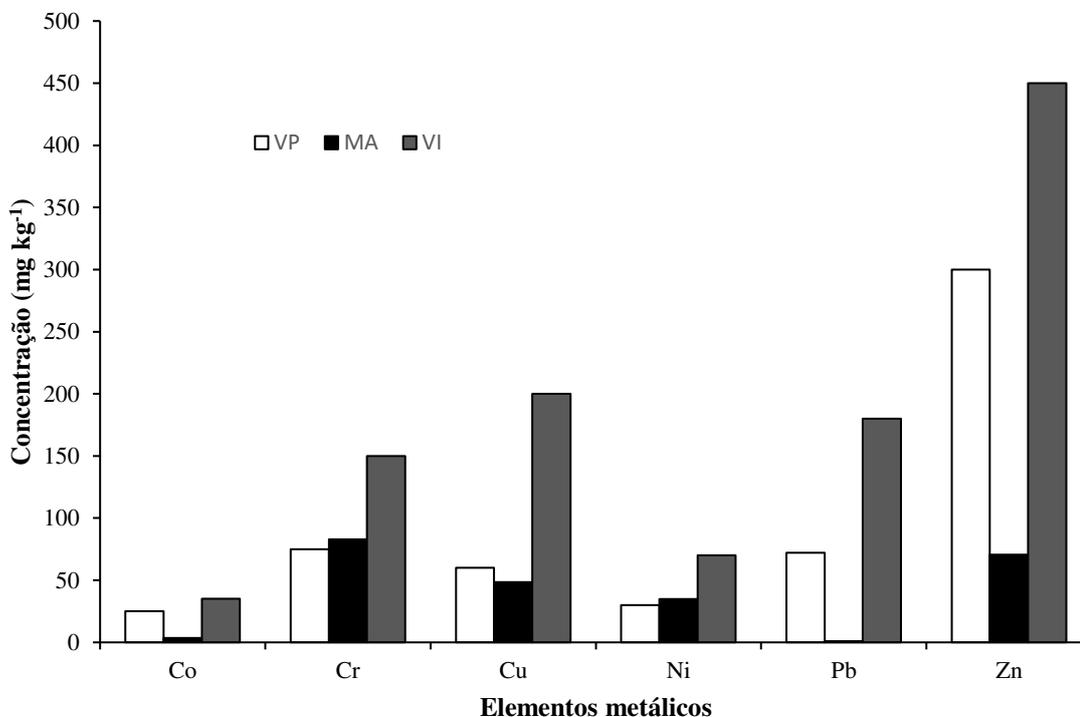


Fonte: Próprio Autor (2020).

O Valor de Prevenção (VP) diz respeito à concentração limite para determinada substância no solo, de forma a garantir que o mesmo ainda seja capaz de sustentar suas funções naturais. Dessa forma, é necessário maior monitoramento desses elementos para os solos maranhenses.

O Valor de Investigação (VI), definido pelo CONAMA (2009), é o valor limite de concentração de uma substância no solo ou na água subterrânea para riscos considerados danosos à saúde humana. Para os metais Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, o VRQ estabelecido no Estado do Maranhão foi expressivamente inferior aos valores de investigação (Figura 5). Porém, os elementos Cr e Ni ainda apresentaram VRQs superiores aos seus respectivos VPs.

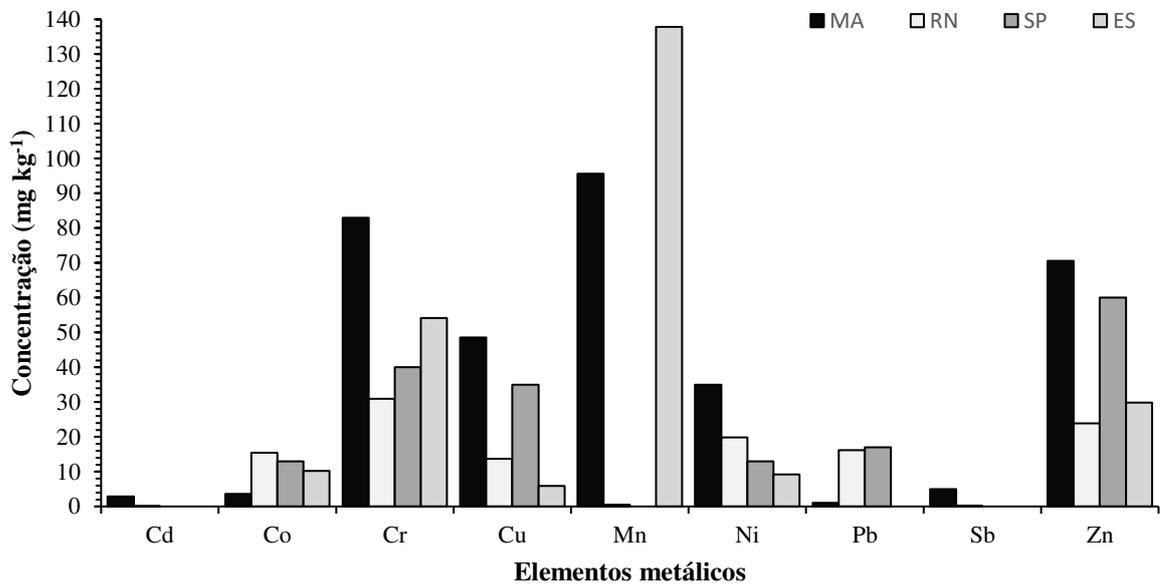
Figura 5 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade (VRQs) para os elementos Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn do Estado do Maranhão (MA) com os Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI) definidos pelo CONAMA (Resolução 420/2009)



Fonte: Próprio Autor (2020)

O estudo também se propôs a comparar os VRQs obtidos para o Estado do Maranhão com aqueles encontrados em outros estados brasileiros (Figura 6). Comparando-se com os estados do RN (PRETSON et al., 2010), SP (CETESB, 2001) e ES (PEYE et al., 2010), que também adotaram o quartil superior nas suas avaliações, de modo geral, a maioria dos elementos expressaram maior VRQ para o Estado do MA. O chumbo (Pb), considerado um dos elementos potencialmente mais perigosos, segundo a ATSDR (2019), resultou em um VRQ inferior, quando comparado aos VRQs dos estados do RN (16,18 mg.kg⁻¹) e SP (17 mg.kg⁻¹). O mesmo ocorreu com o metal cobalto (Co). Para o manganês (Mn), o VRQ do MA foi significativamente maior, quando comparado ao do Estado do RN (0,49 mg.kg⁻¹), mas inferior ao do ES (137,8 mg.kg⁻¹). Segundo Lima et al. (2005), elevadas concentrações desses elementos podem estar associadas à tipologia característica dos latossolos e argissolos, isto é, típicos de solos sedimentares bastante intemperizados, sendo classes dominantes nos estados do ES e MA.

Figura 6 - Comparação dos Valores de Referência de Qualidade de metais obtidos com base no percentil 75 dos estados do Maranhão (MA), Rio Grande do Norte (RN), São Paulo (SP) e Espírito Santo (ES)



Fonte: Próprio Autor (2020)

5.4 Relação entre os Teores dos Metais Pesados e a Granulometria dos Solos

O solo é o compartimento ambiental de maior estabilidade físico-química e, dessa maneira, tende a concentrar de forma mais estável os contaminantes ambientais aportados para os demais ambientes, em especial o hídrico. Essa característica faz com que, em condições naturais, isto é, em ambientes não antropizados, os elementos metálicos sejam encontrados nos solos em concentrações muito superiores à água. Dessa forma, é possível estabelecer um registro do histórico de aportes ao ambiente, inclusive nas águas subterrâneas.

O tamanho das partículas e o teor de matéria orgânica são, sem dúvida, os fatores mais importantes para o controle e a intensidade de adsorção e retenção dos metais, tanto no solo quanto nos sedimentos, sendo já comprovado que a maioria dos metais pesados liga-se à fração fina (< 63 µm), devido, principalmente, à elevada área superficial e ao conteúdo de substâncias húmicas nessa fração (CHARLESWORTH et al, 2000). Existe, portanto, frequentemente uma correlação entre o tamanho das partículas e a concentração de metais no solo, em especial nas camadas mais superficiais, onde o teor de matéria orgânica é maior (MALAVOLTA, 1994).

A Tabela 7 mostra os resultados da análise de correlação estatística entre os teores dos metais e a granulometria dos solos maranhenses analisados.

Tabela 7 - Correlação de Pearson entre os teores dos metais pesados e a granulometria dos solos maranhenses

Metais pesados	Silte	Argila	Areia
Cd	0,354	0,062	-0,304
Co	-0,119	-0,180	0,183
Cr	0,629*	0,644*	-0,692*
Cu	-0,163	-0,171	0,224
Mn	0,633*	0,103	-0,637*
Ni	-0,311	-0,323	0,338
Pb	0,101	0,00	-0,092
Sb	0,081	-0,051	-0,063
Sc	0,438*	0,020	-0,350
Se	0,19	-0,298	-0,050
Sn	0,968*	0,769*	-0,870*
V	0,237	0,257	-0,277
Zn	-0,034	-0,221	0,166

Fonte: Próprio Autor (2020)

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t

Curiosamente, a maioria dos metais pesados não apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$) para as frações granulométricas dos solos maranhenses. Para as frações de silte, o cromo, manganês, escândio e estanho obtiveram correlações positivas e significativas. A correlação entre silte e metais está ligada, possivelmente, à agregação de minerais argila e óxidos de ferro ou argila e óxidos de manganês, formando agregados granulométricos característicos do silte (KLAMT e VAN REEUWIJK, 2000).

Como era esperado, correlações negativas foram mais observadas na fração areia, sendo estatisticamente significativas para os metais Cr, Mn e Sn. Segundo Sterckeman et al. (2006), solos arenosos possuem em sua composição sedimentos areno-quartzosos, compostos por quartzo e feldspatos. Assim, não apresentam cargas suficientes para adsorver metais em suas partículas. Correlação negativa significa dizer que uma variável diminui com o aumento da outra variável. No caso dos solos, a correlação negativa diz respeito à redução no teor de metais com o aumento da fração de areia. Preston et al. (2014), no estudo da VRQ do Rio Grande do Norte também obtiveram correlações negativas entre muitos metais e as frações de areia.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, conclui-se que os solos maranhenses são ácidos e pouco férteis. Não foi possível concluir, para o Estado do Maranhão, o estudo para obtenção dos valores de referência de qualidade (VRQs) em relação a espécies metálicas, uma vez que as amostras foram coletadas somente na estação seca. Contudo, o objetivo foi contribuir para com o órgão ambiental estadual, fornecendo uma base para a continuidade dos estudos na estação chuvosa.

Mesmo considerando os valores preliminares, de modo geral os VRQs do Estado do Maranhão estão dentro dos níveis aceitáveis, de acordo com a Resolução Conama 420/2009. Apenas os elementos cádmio (Cd), antimônio (Sb) e selênio (Se) apresentaram teores maiores em relação aos valores de prevenção, o que exige uma maior investigação das áreas isoladas. Não houve correlações significativas entre as frações granulométricas e os teores dos metais encontrados na maioria dos solos analisados.

Finalmente, pode-se afirmar que existe uma necessidade urgente de se determinar os valores definitivos de VRQs, a partir das médias dos valores nas duas estações, a fim de que o Estado tenha condições de, comparativamente com regiões onde são observadas intensas interferências humanas – passíveis, portanto, de contaminações e graves desequilíbrios –, definir as áreas que exigem interferência do poder público e possíveis providências por parte deste ou mesmo do agente poluidor.

Referências

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

ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P. & CAMARGO, O.A. Metais pesados: Da cosmogênese aos solos brasileiros. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M. & SILVA, A.P., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, v. 4, p.1- 42.

ALLOWAY, B, J. **Heavy Metals in soils**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Determination of Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in Foods. Atomic Absorption Spectrophotometry after Microwave Digestion. **AOAC, Official Methods**. 999.10. AOAC, Rockville, MD. 2002.

ATSDR – Agency for Toxic Substances & Disease Registry. **ATSDR’s Substance Priority List**. Atlanta, GA. 2019. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>> Acesso em 09 jul. 2020.

BANDEIRA, I. C. M. Geodiversidade do estado do Maranhão. In: LOPES, Elem Cristina dos Santos; TEIXEIRA, Sheila Gatinho. **Contexto Geológico**. 1 ed. Maranhão, 2013. p. 17-27.

BANDEIRA, I. C. M. Geodiversidade do estado do Maranhão. In: DANTAS, Marcelo Eduardo; Shinzato, Edgar; BANDEIRA, Iris Celeste Nascimento; Souza, Livia Vargas; RENK, Jennifer Fortes Cavalcante. **Compartimentação Geomorfológica**. 1 ed. Maranhão, 2013. p. 33-60.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 737-744, set. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06831999000300029&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 08 mai. 2020.

BIONDI, C. M. **Teores Naturais De Metais Pesados Nos Solos De Referência Do Estado De Pernambuco**. 2010, 67 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciências do Solo) - Universidade Federal Rural De Pernambuco, Recife, 2010.

CAIRES, S. M. **Determinação Dos Teores Naturais De Metais Pesados Em Solos Do Estado De Minas Gerais Como Subsídio Ao Estabelecimento De Valores De Referência De Qualidade**. 2009, 322 f. Tese (Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.

CETESB – Companhia De Tecnologia De Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. DOROTHY, C. P.; CASARINI et al., São Paulo: **CETESB**, 2001. 73p. (Séries Relatórios Ambientais).

CHARLESWORTH, M.; SERVICE, M. 2000. Distribuição de metais pesados na fração fina (< 63 µm) dos sedimentos superficiais da sub-bacia hidrográfica do rio Poxim – SE. **Biol. Envir**, 100B, 2000.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y. & ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water Air Soil Poll.**, China, p. 57-58, 1991.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO - CETESB. **Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, 2001. 73p.

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

DUFFUS, JOHN H. “HEAVY METALS” — A MEANINGLESS TERM? (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

FEITOSA, A. C.; TROVÃO, J. R. **Atlas escolar do Maranhão: Espaço Geo-Historico e Cultural**. 2. ed. Paraíba: Grafset, 2006.

FILHO, H. B. **Contribuição naturais e antropogênicas para a concentração de e distribuição de metais pesados em água superficial e sedimento corrente da Bacia do Rio Formoso, município de Buritizeiro, MG**. 2008, 216 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

GAZULLA, M. F. RODRIGO, M. ORDUNA, M.; VENTURA, M. J. ANDREU, C. High precision measurement of silicon in naphthas by ICP-OES using isooctane as diluent. **Talanta**, v.164, p. 563-569, 2017.

GOUGH, L.P.; SEVERSON, R.C. & JACKSON, L.L. Baseline element concentrations in soils and plants, Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. **Water Air Soil Poll.**, p. 1-17, 1994.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M. L. & MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M. & SILVA, A.P., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, v.4, p. 345-390.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

HOFER, C.; BORER, F.; BONO, R.; KAYSER, A.; PAPRITZ, A. Predicting topsoil heavy metal content of parcels of land: An empirical validation of customary and constrained lognormal block kriging and conditional simulations. **Geoderma**, v. 193-194, p. 200-212, 2013.

HOU, X; JONES, B. T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Winston-Salem, USA: R.A. Meyers, mar. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5110.pub3>>. Acesso em 01 jun. 2020.

JUNIOR, D. S.; TARELHO, L. G. V.; KRUG, F. J.; MILOR, D. M. B. P.; NETO, L. M.; JUNIOR, N. D. V. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) – Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Rev. Analytica**. n. 24, p. 72-81. set. 2006.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KLAMT, E.; VAN REELUWIJK, L. P. Evaluation of morfological, physical and chemical characteristics of ferralsols and related soil. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, n. 24, p. 573-587, 2000.

LU, A.; WANG, J.; QIN, X.; WANG, K.; HAN, P.; ZHANG, S. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijin, China. **Science of the Total Environment**, v. 425, p. 66-74, 2012.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. Piracicaba: Produquímica, 1994. 153 p.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background – can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, p. 9-14, 2000.

MINERAIS DO PARANÁ S.A. - MINEROPAR. Geoquímica de solo - Horizonte B. In: **Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná**. Curitiba, PR, Mineropar, 2005. v. 2, p. 407.

MOMODU, M. A.; ANYAKORA, C. A.; Heavy metal contamination of ground water: the Surulere case study. **Research Journal Environmental and Earth Sciences**. v. 2, n. 1, p 39-43, 2010.

NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S. & TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cádmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 45:419- 429, 1994.

NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, L. H. V.; SILVA, F. L.; BIONDI, C. M.; CAMPOS, M. C. C. Natural concentrations and reference values of heavy metals in sedimentary soils in the Brazilian Amazon. **Environ Monit Assess**, Maine, USA, v. 190, n. 606, p. 2-9, set. 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6989-4>>. Acesso em: 01 jun. 2020.

OLIVEIRA, F.C. & MATIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Sci. Agríc.**, 58:807-812, 2001.

PARDO, M.T. Sorption of lead, copper, zinc, and cádmium by soils: Effect of nitriloacetic acid on metal retention. **Comm. Soil Sci. Plant**, 31:31-40, 2000.

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

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soil And Environmental Quality**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. Disponível em < <https://doi.org/10.1201/b12786>>. Acesso em: 02 jun 2020.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; JUNIOR, V. S. 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 Ciências do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H. e QUAGGIO J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Instituto Agrônômico, 2001, 285p.

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em engenharia agrônoma) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SANTOS, S.N.; ALLEONI, L.R.F.; Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazonônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 5737–5748, nov. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10661-012-2980-7>>. Acesso em: 01 jun. 2020.

SCHAEFER, C.E.G.R.; FABRIS, J.D. & KER, J.C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Miner.**, 43:137-154, 2008.

SILVA, J. P. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; CUNHA, K. P. V. Heavy metals in soils and plants in mango Orchards in Petrolina, Pernambuco, Brazil. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 36, p. 1343 – 1353, 2012.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson Learning, 2009.

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

STERCKEMAN, T.; DOUAY, F.; BAIZE, D.; FOURRIER, H.; PROIX, N.; SCHVARTZ, C.; CARIGNAN, J. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*, n. 57, p. 392-410, 2006.

ZHAO, F. J.; MCGRANT, S. P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 221-229, 2007.

TSUTIYA, M. T. Metais Pesados: O Principal Fator Limitante Para O Uso Agrícola De Biossólidos Das Estações De Tratamento De Esgotos. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária E Ambiental**. Rio De Janeiro, 1999.

ANEXO A**Fotos dos Equipamentos Empregados nas Análises dos Metais**

Anexo A1 - Fotos do forno micro-ondas usado na extração dos minerais das amostras de frutos amazônicos. Destaque dado ao carrossel contendo os vasos de Teflon.



Anexo A2 - Fotos do Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

ANEXO B

Curvas de Calibração para os Treze Metais Estudados, Obtidas por ICP-OES

