

TEORES DE Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co EM SOLOS DE REFERÊNCIA DE PERNAMBUCO⁽¹⁾

Caroline Miranda Biondi⁽²⁾, Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽³⁾, Adelazil de Brito Fabricio Neta⁽⁴⁾ & Mateus Rosas Ribeiro⁽³⁾

RESUMO

Metais pesados formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxidez, exigem tratamento diferenciado em relação aos xenobióticos, uma vez que diversos metais possuem essencialidade (Fe, Mn, Cu, Zn e Ni) e benefício (Co) comprovados para as plantas. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos metais Fe, Mn, Zn, Ni, Cu e Co nos solos de referência de Pernambuco. Foram coletadas amostras de solo nas três regiões fisiográficas (Zona da Mata, Agreste e Sertão), dos dois primeiros horizontes dos 35 solos de referência do Estado de Pernambuco. A digestão das amostras baseou-se no método 3051A (USEPA, 1998), e a determinação foi efetuada em ICP-OES. Correlações significativas foram estabelecidas entre os metais e entre estes e a fração argila do solo, em ambos os horizontes, indicando a associação comum da maioria dos metais com solos mais argilosos. A maioria dos solos apresentou teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co menores que os de solos de outras regiões do País, com litologia mais máfica, o que corrobora o fato de que os teores desses elementos são mais diretamente relacionados aos minerais Fe-magnesianos. Os resultados indicam baixo potencial dos solos de Pernambuco em liberar Cu, Co e Ni para plantas, enquanto deficiências de Zn, Fe e Mn são menos prováveis. Os teores naturais de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co determinados podem ser utilizados como base para definição dos Valores de Referência de Qualidade para os solos de Pernambuco, de acordo com o preconizado pela legislação nacional.

Termos de indexação: metais pesados, elementos-traço, contaminação do solo, micronutrientes.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado da primeira autora apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Recebido para publicação em abril de 2010 e aprovado em março de 2011.

⁽²⁾ Professora Adjunta do Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. R. Dom Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900 Recife (PE). Bolsista do CNPq. E-mail: carolinebiondi@yahoo.com

⁽³⁾ Professor Associado do Departamento de Agronomia, UFRPE. Bolsista do CNPq. E-mails: clistenes@depa.ufrpe.br; mrosas@depa.ufrpe.br

⁽⁴⁾ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, UFRPE. E-mail: adelazil_ufrpe@yahoo.com.br

SUMMARY: CONCENTRATIONS OF Fe, Mn, Zn, Cu, Ni AND Co IN BENCHMARK SOILS OF PERNAMBUCO, BRAZIL

Heavy metals are a group of elements with specific features and natural occurrence in the environment, representing an accessory in the formation of rocks. These elements, although associated with toxicity, must be treated different from xenobiotics, since many metals are evidentially essentials (Fe, Mn, Cu, Zn, and Ni) and beneficial (Co) for plants. In this context, the objective was to determine the natural contents of the metals iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), nickel (Ni), copper (Cu) and cobalt (Co) in benchmark soils of Pernambuco. Soil samples were collected in the three physiographic regions of the state (Zona da Mata, Agreste and Sertão), in the first two horizons of the 35 benchmark soils of the state of Pernambuco. Sample digestion was based on the method 3051A (USEPA, 1998) and determined by ICP-OES. Significant correlations were found between these metals and those with the clay soil fraction in both horizons, indicating the general association of most metals to the most clayey soils. The Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, and Co contents of most soils were lower than in soils from other regions of the country and more mafic lithology, which confirms that the contents of these elements are more directly related to iron-magnesium minerals. The results indicate a low capacity of the soils of Pernambuco to release Cu, Co and Ni to plants, while deficiencies of Zn, Fe and Mn are less likely. The natural contents of Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, and Co determined here can be used as a basis for defining the Quality Reference Values for soils of Pernambuco, as stipulated by the Brazilian legislation.

Index terms: heavy metals, trace elements, soil contamination, micronutrients.

INTRODUÇÃO

Metais pesados formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxidez, exigem tratamento diferencial em relação aos xenobióticos, uma vez que diversos metais possuem essencialidade (Fe, Mn, Ni, Cu e Zn) e benefício (Co) comprovado para plantas. Nesses casos, o conhecimento de seus teores naturais torna-se duplamente relevante, uma vez que possibilita definir valores orientadores de qualidade do solo, com a geração de valores de referência de qualidade, a serem aplicados em atividades de monitoramento e, por outro lado, possibilita avaliar o potencial do solo em suprir de elementos importantes ao metabolismo vegetal, a médio e longo prazo.

Teores naturais de metais dependem da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos – características essas específicas para cada ambiente, o que torna inadequada a extrapolação desses valores para países e áreas diferentes do local de obtenção dos dados. A determinação dos teores naturais é o primeiro passo para a definição de valores orientadores de situações de contaminação, essencial para a construção de uma legislação voltada para o monitoramento e a intervenção legal condizentes com a realidade local, evitando intervenções inadequadas que incorram em prejuízos financeiros e sociais (Baize & Sterckeman, 2001). No Brasil, recentemente (CONAMA, 2009) foi estabelecida uma legislação nacional sobre teores permissíveis de metais em solos que reconhece a

importância das diferenças regionais quanto a esses teores.

Uma das formas de avaliação dos teores naturais e da variabilidade dos teores de metais em uma região é pela utilização de classes de solo representativas da região, como, por exemplo, quando se dispõe de um banco de solos de referência: conjunto de solos com representativa extensão, podendo o conhecimento de suas propriedades e comportamento ser aplicado para compreensão e interpretação de solos com propriedades semelhantes (USDA, 2010). Os critérios utilizados no estabelecimento de solos de referência também são ideais para a determinação de valores orientadores de qualidade do solo, corroborando a recomendação do CONAMA (2009) em sua resolução 420/2009, anexo I, relativa ao estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas, para a proteção da qualidade do solo.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais dos metais Fe, Mn, Zn, Ni, Cu e Co nos solos de referência de Pernambuco. Os resultados deste trabalho permitirão o estabelecimento de valores de referência de qualidade desses elementos para solos do Estado de Pernambuco, além de poderem ser utilizados para inferências sobre a possibilidade de deficiências de micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Cu e Ni) nesses solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho, foram coletadas amostras de solo, nas três regiões

fisiográficas (Zona da Mata, Agreste e Sertão), dos dois primeiros horizontes dos 35 solos de referência do Estado de Pernambuco. Localização e características químicas e físicas desses solos, bem como informações compiladas de pesquisas realizadas anteriormente (Ribeiro et al., 1999; Oliveira & Nascimento, 2006), encontram-se nos quadros 1 e 2. As amostras, após secas ao ar, foram passadas em peneiras de náilon com abertura de 2 mm. Alíquota desse material foi macerada em almofariz de ágata e passada em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

A digestão das amostras baseou-se no método 3051A (USEPA, 1998). O conjunto solo-tubo digestor foi mantido em sistema fechado, forno de micro-ondas (Mars Xpress), por 8 min e 40 seg na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175 °C, mantendo-se essa temperatura por mais 4 min e 30 seg. Após resfriamento, as amostras foram transferidas para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 50 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultrapura e os extratos filtrados em papel-filtro lento (Macherey Nagel®). As digestões foram realizadas em duplicatas.

Quadro 1. Classe de solo, localização, município e região fisiográfica dos solos de referência de Pernambuco

Perfil	Classe de solo	Localização	Município
Zona da Mata			
1	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico húmico textura média/argilosa	07°25'22"S/35°10'54"W	Itambé
2	Argissolo Amarelo distrófico latossólico A moderado textura arenosa/média	07°37'30"S/34°57'30"W	Goiana
3	Espodossolo Humilúvico órtico dúrico arênico A moderado	07°38'41"S/34°56'44"W	Goiana
4	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico A moderado textura média/argilosa	08°01'42"S/34°51'42"W	Moreno
5	Chernossolo Argilúvico órtico típico textura média/argilosa	07°44'32"S/35°14'04"W	Nazaré da Mata
6	Latossolo Amarelo distrocoeso típico A moderado textura argilosa	08°38'39"S/35°09'15"W	Rio Formoso
7	Nitossolo Vermelho distroférico típico A moderado textura muito argilosa	08°18'00"S/34°59'00"W	Cabo
8	Argissolo Vermelho eutrófico nitossólico textura muito argilosa	07°25'17"S/35°16'23"W	Camutanga
9	Plintossolo Argilúvico distrófico abruptico A moderado textura média/argilosa	07°37'30"S/34°57'30"W	Goiana
10	Argissolo Amarelo distrófico fragipânico A moderado textura média/argilosa	07°36'20"S/35°08'43"W	Aliança
11	Organossolo Háptico hérmico típico	08°27'37"S/35°04'48"W	Ipojuca
12	Gleissolo Háptico Ta eutrófico típico A moderado textura argilosa	08°25'22"S/35°01'14"W	Ipojuca
Agreste			
13	Neossolo Regolítico distrófico típico A moderado textura média (leve)	08°21'42"S/36°10'26"W	São Caetano
14	Planossolo Háptico eutrófico arênico solódico A moderado textura arenosa/argilosa	08°21'28"S/36°10'20"W	São Caetano
15	Planossolo Háptico eutrófico solódico A moderado textura média (leve)/média	08°27'26"S/36°12'49"W	Cachoeirinha Rio das Almas
16	Argilossolo Vermelho eutrófico Câmbico A moderado textura média/argilosa cascalhenta	08°10'21"S/25°54'35"W	
17	Neossolo Regolítico distrófico léptico A moderado textura média (leve) cascalhenta	08°13'54"S/35°55'15"W	Caruaru
18	Argissolo Amarelo distrófico abruptico plíntico A moderado textura média/muito argilosa	07°52'47"S/31°55'18"W	Vertentes
19	Planossolo Nátrico sálico típico A fraco textura média (leve)/média	07°58'22"S/36°11'02"W	Jataúba
20	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico húmico textura argilosa	08°14'19"S/36°10'28"W	Caruaru
21	Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico abruptico espessarênico textura arenosa/argilosa cascalhenta	08°42'45"S/36°25'00"W	Jupi
22	Argissolo Amarelo distrófico abruptico húmico textura média/muito argilosa	09°03'00"S/36°29'00"W	Garanhuns
23	Neossolo Litólico eutrófico típico A fraco textura média substrato gnaisse	08°04'19"S/36°03'22"W	Caruaru
Sertão			
24	Argissolo Amarelo eutrófico abruptico plíntico A moderado textura média (leve)/argilosa	09°03'46"S/40°18'46"W	Petrolina
25	Planossolo Nátrico sálico típico A fraco textura média (leve)/argilosa	09°02'30"S/40°15'07"W	Petrolina
26	Neossolo Quartzarênico órtico típico A fraco	09°21'13"S/40°28'37"W	Petrolina
27	Neossolo Flúvico sódico sálico A moderado textura argilosa	08°43'18"S/37°31'27"W	Ibimirim
28	Neossolo Flúvico sódico salino A moderado textura média/arenosa	08°30'26"S/37°37'24"W	Ibimirim
29	Neossolo Quartzarênico órtico típico A fraco	08°38'19"S/37°40'04"W	Ibimirim
30	Luvissolo Crômico órtico típico A moderado textura média cascalhenta/argilosa	08°30'10"S/39°19'39"W	Cabrobó
31	Latossolo Amarelo distrófico argissólico A moderado textura média	07°44'33"S/40°12'11"W	Trindade
32	Cambissolo Háptico Tb eutrófico latossólico A moderado textura argilosa	07°48'29"S/38°08'15"W	Santa Cruz da Baixa Verde
33	Vertissolo Háptico órtico chernossólico textura argilosa	07°37'44"S/40°03'14"W	Bodocó
34	Argissolo Amarelo eutrófico plíntico A fraco textura média (leve)/argilosa	08°19'35"S/40°16'36"W	Santa Cruz da Venerada
35	Neossolo Litólico eutrófico típico A moderado textura média substrato xisto	08°00'95"S/38°53'39"W	Verdejante

Quadro 2. Características químicas dos horizontes superficial e subsuperficial dos solos de referência do Estado de Pernambuco

Perfil	Prof.	pH H ₂ O	Al ³⁺ (2)	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ (2)	K ⁺ (3)	Na ⁺ (3)	P(3)	P-rem(4)	CO(1)
	cm	(1:2,5)	cmol _c dm ⁻³				mg dm ⁻³	mg L ⁻¹	g kg ⁻¹
Zona da Mata									
1	0-40	4,9	2,7	2,9	0,08	0,07	0,0	13,4	35,2
	40-70	4,6	2,6	1,0	0,02	0,06	0,0	10,9	17,1
2	0-14	4,7	0,4	3,7	0,20	0,13	9,0	53,7	48,9
	14-36	4,9	0,2	1,8	0,05	0,04	1,0	48,4	7,5
3	0-15	5,0	0,5	1,1	0,03	0,03	1,0	37,1	12,9
	15-46	5,4	0,3	0,6	0,02	0,03	0,0	53	6,1
4	0-13	4,7	2,3	0,9	0,24	0,12	7,0	31,7	27,3
	13-24	4,5	1,0	0,9	0,2	0,08	2,0	37,4	10,5
5	0-30	5,2	0,2	5,3	0,27	0,16	31,0	41,5	24,6
	30-57	5,3	0,1	6,7	0,08	0,23	3,0	38,4	16,0
6	0-10	5,1	1,6	0,4	0,10	0,06	3,0	27,7	22,4
	10-30	5,5	1,3	0,2	0,05	0,03	1,0	19,3	12,2
7	0-14	5,4	0,6	1,6	0,1	0,15	6,0	22,9	26,2
	14-30	5,4	1,5	0,9	0,06	0,07	1,0	6,5	14,1
8	0-17	4,8	0,2	2,7	0,58	0,07	3,0	46,0	16,0
	17-35	4,6	0,2	2,4	0,35	0,07	1,0	46,1	11,8
9	0-15	5,1	0,2	0,7	0,19	0,09	6,0	55,5	10,3
	15-35	4,9	0,7	0,3	0,03	0,04	2,0	52,2	5,7
10	0-28	5,7	0,2	1,5	0,08	0,05	38,0	56,6	7,2
	28-50	5,5	0,4	0,5	0,03	0,02	9,0	51,4	3,0
11	0-20	4,2	6,5	10,6	0,14	0,14	6,0	16,0	380,0
	20-40	4,1	1,2	42,8	0,07	0,08	3,0	18,1	600,0
12	0-20	5,8	0,2	17,0	0,17	0,04	85,0	40,7	160,0
	20-42	6,1	0,5	17,7	0,02	0,06	37,0	31	290,0
Agreste									
13	0-20	5,1	0,3	1,4	0,34	0,08	5,0	60,0	13,2
	20-58	4,7	0,8	0,4	0,13	0,06	4,0	56,8	7,0
14	0-15	5,5	0,0	2,4	0,64	0,17	32,0	60,0	14,0
	15-48	4,9	0,9	1,6	0,49	0,36	12,0	57,7	11,6
15	0-11	5,5	0,2	4,8	0,49	0,27	32,0	56,2	10,9
	11-45	5,3	0,0	23,6	0,11	1,19	17,0	52,5	3,1
16	0-16	5,7	0,2	1,3	0,22	0,16	3,0	31,3	50,0
	16-35	4,8	0,2	1,7	0,22	0,14	0,5	19,8	50,0
17	0-15	5,2	0,1	4,2	0,51	0,12	13,0	37,9	28,0
	15-30	4,9	0,1	3,2	0,33	0,19	3,0	40,1	17,9
18	0-9	6,1	0,0	0,9	0,35	0,08	21,0	36,9	12,4
	9-26	5,4	0,0	1,4	0,6	0,12	76,0	37,3	9,3
19	0-14	5,4	0,1	5,8	0,42	0,22	30,0	35,5	7,0
	14-45	7,0	0,1	11,5	0,04	2,65	17,0	35	4,6
20	0-12	4,2	2,2	1,7	0,24	0,07	5,0	17,1	40,5
	12-38	4,6	2,1	0,3	0,13	0,04	1,0	16,9	22,5
21	0-12	6,1	0,0	2,7	0,28	0,07	25,0	60,0	12,4
	12-75	5,8	0,1	1	0,02	0,04	3,0	52,4	7,0
22	0-15	4,7	1,1	0,6	0,09	0,01	3,0	45,9	35,0
	15-37	4,4	1,7	0,4	0,04	0,01	2,0	38,4	22,5
22A	0-6	7,5	0,0	11,6	0,63	0,12	455,3	60,0	40,0
	6-12	7,8	0,0	8,9	0,37	0,12	127,8	60	40,0
Sertão									
23	0-6	6,2	0,1	3,0	0,42	0,11	3,0	57,2	7,7
	6-18	6,0	0,1	2	0,37	0,09	2,0	59	5,4
24	0-15	7,2	0,1	1,8	0,14	0,28	4,0	57,7	5,4
	15-30	7,5	0,2	1,3	0,12	0,17	3,0	56,6	3,8
25	0-15	5,5	0,1	2,0	0,16	0,04	9,0	59,0	12,4
	15-28	5,4	0,2	1,3	0,1	0,02	3,0	57,5	4,6
26	0-11	7,0	0,0	14,6	0,66	18,50	239,0	51,4	8,5
	11-40	7,2	0,0	18,6	0,42	23,29	227,0	50	3,8
27	0-25	7,9	0,0	18,2	1,26	0,97	102,0	52,6	8,5
	25-38	7,8	0,0	14,5	0,85	0,95	77,0	54,7	3,8
28	0-11	6,1	0,3	1,5	0,12	0,04	6,0	58,7	22,5
	11-45	6,7	0,4	0,9	0,06	0,01	1,0	57,0	4,6
29	0-23	7,0	0,0	9,5	0,38	0,13	24,0	48,6	9,3
	23-46	6,7	0,0	19	0,16	0,45	0,0	37,1	5,4
30	0-20	6,3	0,4	1,4	0,24	0,03	3,0	55,7	14,0
	20-45	5,2	0,9	0,6	0,17	0,02	0,0	40,8	8,5
31	0-15	6,9	0,1	5,9	0,52	0,09	12,0	43,7	19,4
	15-45	5,6	0,1	3,7	0,16	0,03	4,0	36,6	11,6
32	0-25	5,7	0,0	19,8	0,35	0,02	3,0	35,9	11,6
	25-65	5,0	0,1	38,5	0,16	0,81	0,0	35,3	4,6
33	0-8	4,7	0,1	4,0	0,38	0,01	0,5	60,0	7,7
	8-24	5,0	0,1	2,2	0,24	0,01	0,5	56,6	4,6
34	0-8	7,2	0,0	9,4	0,31	0,03	11,0	59,0	14,8
	8-23	7,0	0,0	7,9	0,1	0,03	1,0	51	8,5

(1) Embrapa (1997). (2) KCl 1 mol L⁻¹ (Defelipo & Ribeiro, 1997). (3) Mehlich-1 (Defelipo & Ribeiro, 1997). (4) P-remanescente (Alvarez V. et al., 2000), dados compilados de Oliveira & Nascimento (2006).

O controle de qualidade da análise foi feito utilizando duas amostras de solos com valores certificados dos metais. Os solos certificados foram o SRM2711 *Montana soil (Moderately elevated trace element concentrations)* e o SRM2709 *San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations)*, certificados pelo *National Institute of Standards and Technology (NIST)*. Os controles (SRM2709 e SRM2711) foram introduzidos a cada conjunto de 12 amostras analisadas e acompanharam todo o processo de digestão e dosagem dos elementos.

Os ácidos utilizados nas análises possuíam elevada pureza (Merck PA). Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura (Sistema Direct-Q 3 Millipore). Para limpeza e descontaminação das vidrarias, elas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5 % por 24 h e enxaguadas com água destilada.

A determinação dos teores dos metais foi efetuada por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES/Optima 7000 Perkin Elmer) com modo de observação duplo (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. Os parâmetros operacionais do equipamento seguiram a recomendação do fabricante. O modo de observação dos elementos pelo plasma variou de acordo com a concentração esperada nas amostras. Os de menor abundância (Zn, Ni, Cu e Co) foram determinados em vista axial atenuada, enquanto os elementos mais abundantes no solo (Fe e Mn) foram determinados na vista radial ou radial atenuada. A configuração na axial permite uma leitura com maior sensibilidade e menor limite de detecção, comparado ao modo radial. A escolha do modo de observação do equipamento foi feita de acordo com os teores médios de metais em solos encontrados na literatura e

confirmada por análises-teste prévias para ajuste das leituras no aparelho.

Devido ao caráter exploratório dos dados obtidos, realizou-se estatística descritiva (média, mediana e desvio) e foram estabelecidas correlações lineares de Pearson entre metais e destes com características do solo, utilizando o programa Statistical Analyses System (SAS, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras do NIST têm seus teores certificados determinados com base em métodos de determinação do teor total, seja por utilização de digestões contendo ácido fluorídrico (HF) para decomposição dos silicatos do solo ou mediante utilização de métodos não destrutivos, como fluorescência de raios X (NIST, 2002). As determinações dos elementos com base em digestões pseudototais, por exemplo, com utilização de HNO₃ e HCl (método 3051A), não devem ser comparadas à dos teores certificados totais. Apesar de essa ser uma prática comum, é inadequada. O próprio NIST recomenda a comparação de métodos que não utilizam HF (3050, 3051 e suas atualizações) com as recuperações baseadas em valores lixiviados (*leachable concentrations*).

De modo geral, as taxas de recuperação foram muito boas para Co, Cu, Fe e Mn (80 e 90 %; 88 e 103 %; 92 e 109 %; 103 e 108 %, para San Joaquin e Montana, respectivamente) (Quadro 3). Recuperações inferiores foram obtidas para Ni e Zn (80 e 65 %; e 68 e 78 %, respectivamente), em ambos os solos certificados.

Quadro 3. Recuperação média dos metais nos solos certificados utilizados nas análises, valores certificados e recuperados por lixiviação

Metal	Solo NIST	Valor determinado	Valor Certificado (NIST)	Recuperação (determinado)	Recuperação por lixiviado (NIST)	Recuperação com base no lixiviado
		mg kg ⁻¹			%	
Co	2709	9,65	13,4 ± 0,7	72	90	80
	2711	7,43	10	74	82	90
Cu	2709	28,03	34,6 ± 0,7	81	92	88
	2711	103,74	114 ± 2	91	88	103
Fe	2709	27685,00	35000 ± 1100	79	86	92
	2711	23900,30	28900 ± 600	83	76	109
Mn	2709	486,35	538 ± 17	90	87	103
	2711	526,99	638 ± 28	83	77	108
Ni	2709	62,39	88 ± 5	71	89	80
	2711	10,55	20,6 ± 1,1	51	78	65
Zn	2709	67,95	106 ± 3	64	94	68
	2711	240,37	350,4 ± 4,8	69	89	78

NIST: National Institute of Standards and Technology.

Os teores de Cu, Ni e Co nos solos (Quadro 4) foram considerados baixos em comparação aos de solos de outras regiões do País. Por exemplo, Campos et al. (2003), analisando 19 Latossolos de diferentes regiões do País e desenvolvidos a partir de vários materiais de origem, observaram teores de Cu variando entre 3 e 238 mg kg⁻¹, e de Ni variando entre 3 e 45 mg kg⁻¹, e os maiores teores de metais foram observados nos solos derivados de rochas máficas. Considerando os resultados em todos os horizontes, cerca de 50 % dos

teores de Cu, 60 % dos teores de Ni e 65 % dos teores de Co tiveram valores inferiores a 3 mg kg⁻¹.

No entanto, os teores situaram-se em uma ampla faixa de variação: 0,10–34,73 mg kg⁻¹ para o Cu, 0,05–44,35 mg kg⁻¹ para o Ni e 0,07–15,66 mg kg⁻¹ para o Co, não sendo observadas variações significativas entre os horizontes de um mesmo perfil. Esses resultados refletem o pequeno teor desses metais nos materiais de origem dos solos de Pernambuco, compostos, predominantemente, por rochas metamórficas e sedimentares e sedimentos do Terciário (Ribeiro et al., 1999), e corroboram a necessidade de estudos regionalizados para determinação dos valores naturais desses metais em solos. Por exemplo, a utilização de valores referência de teor baseado em dados de uma região com solos derivados de material de origem mais máfico poderia mascarar o início de um processo de contaminação.

Os teores mais altos de Cu, Ni e Co foram observados nos perfis de Nitossolo, Argissolo, Organossolo e Gleissolo da Zona da Mata (perfis 7, 8, 11 e 12) e em perfis de Neossolos Litólico, Neossolo Flúvico, Cambissolo e Vertissolo (perfis 22A, 26, 27, 31, 32 e 34) das regiões do Agreste e Sertão (Quadro 4), indicando a tendência de manutenção desses metais, na Zona da Mata, em solos localizados em ambientes mais conservadores, como as várzeas, para os quais são transferidos elementos lixiviados de solos localizados em cotas superiores, do entorno, e conservam-nos durante o tempo de formação. Isso resulta em teores mais elevados que os demais solos da região, formados por material de origem extremamente pobre nesses elementos (perfis 11 e 12). Exceção é feita ao Nitossolo (perfil 7), cujo teor mais elevado está associado a material de origem mais rico, devido a uma ocorrência geológica, de pequena extensão, com presença de basalto em sua formação.

Os outros perfis que se destacam, pelos teores mais elevados de Cu, Ni e Co, são os solos menos intemperizados na região fisiográfica do Sertão (perfis 26, 27, 31, 32 e 34). Contudo, esses valores são menores que os apresentados por Caires (2009) para solos de Minas Gerais, onde os maiores teores de Cu, Ni e Co foram observados na ordem dos Latossolos, com médias de 74,70; 46,65 e 23,5 mg kg⁻¹, respectivamente. Essa diferenciação pode ser entendida pela composição do material de origem dos Latossolos de Pernambuco, associados, em sua maioria, a sedimentos arenoargilosos, com menor potencial de liberação desses metais para o sistema. Esses solos, com fração argila predominantemente caulinítica e menores concentrações de óxidos de Fe e Mn do que os solos de Minas Gerais, têm menor capacidade de reduzir a mobilidade dos metais pesados, mediante processos de sorção. Devido a isso, os já baixos teores desses metais podem ser mais facilmente perdidos do sistema.

As estreitas correlações ($r > 70\%$, Quadro 5), estabelecidas entre os teores de Cu, Ni e Co sugerem uma associação comum ao material de origem, uma

Quadro 4. Teores totais de Cu, Ni e Co nos horizontes superficiais (sup.) e subsuperficiais (sub.) dos solos de referência de Pernambuco

Perfil	Cu		Ni		Co	
	Sup	Sub	Sup	Sub	Sup	Sub
	mg kg ⁻¹					
	Zona da Mata					
1	0,92	0,85	4,40	5,80	1,096	0,938
2	<Ld	0,10	3,00	1,38	0,555	0,130
3	0,18	0,48	0,98	0,68	0,269	0,070
4	1,88	2,18	<Ld	0,63	0,423	0,217
5	0,60	0,35	<Ld	<Ld	2,882	3,611
6	1,40	1,80	2,38	2,23	1,132	0,714
7	23,93	20,78	17,13	14,60	8,975	7,802
8	18,03	12,83	11,10	14,00	2,314	2,810
9	0,95	1,23	0,75	1,33	0,493	0,422
10	4,45	4,68	2,25	2,18	0,480	0,151
11	27,90	27,80	18,15	15,10	5,578	2,633
12	26,05	25,48	11,85	13,73	6,476	6,617
Média	8,86	8,21	6,00	5,97	2,56	2,18
	Agreste					
13	0,70	0,48	0,13	0,23	<Ld	0,045
14	1,80	1,55	0,10	0,25	0,012	0,251
15	3,90	3,43	7,60	7,48	1,779	1,698
16	2,48	0,63	0,15	<Ld	2,467	1,913
17	0,50	0,20	<Ld	0,05	0,996	1,291
18	6,08	2,93	6,48	2,68	3,305	1,658
19	2,95	2,70	1,83	1,88	3,527	5,395
20	0,70	0,38	0,55	0,53	0,808	1,020
21	1,60	1,50	0,58	0,80	0,073	0,476
22	2,03	1,30	1,58	0,98	0,283	0,592
22A	10,20	10,18	37,45	44,35	7,637	8,500
Média	2,99	2,30	5,13	5,38	1,90	2,08
	Sertão					
23	3,18	2,90	0,95	1,10	1,371	1,091
24	2,88	4,43	1,15	1,85	1,684	2,125
25	0,50	1,28	<Ld	0,08	0,044	0,109
26	14,73	24,63	13,63	21,38	12,457	15,535
27	10,78	10,83	8,83	9,78	7,440	7,372
28	0,45	0,88	<Ld	<Ld	0,131	0,003
29	6,03	7,00	5,35	5,20	7,122	7,410
30	2,03	3,40	1,28	1,10	2,571	2,789
31	14,80	17,23	11,73	11,75	7,942	8,252
32	26,35	34,73	20,63	16,48	15,667	7,640
33	2,65	5,28	1,28	2,78	1,454	2,306
34	26,58	28,68	16,60	33,35	14,385	14,522
Média	9,25	11,77	6,79	8,74	6,02	5,76
Mediana	3,06	3,41	2,04	2,20	2,05	2,02
Média	7,15	7,57	6,00	6,74	3,54	3,37
Desvio	8,94	9,78	8,13	9,91	4,19	3,99

Ld: Limite de detecção.

vez que esses metais ocorrem conjuntamente, como elementos acessórios, na composição da biotita (Alloway, 1990), mineral presente na maioria dos perfis analisados. Esses resultados corroboram o baixo potencial, da maioria dos solos do Estado, em contribuir com o suprimento de Cu às plantas (Nascimento et al., 2006).

Os valores de Zn foram maiores, em média, para os solos da Zona da Mata, com 30,7 e 22,5 mg kg⁻¹ (Quadro 6), para horizontes superficiais e subsuperficiais, respectivamente, seguidos pelo Sertão, com valores de 19,61 e 21,00 mg kg⁻¹, e Agreste, com 16,70 e 11,93 mg kg⁻¹. Oliveira & Costa (2004), analisando metais pesados em uma topossequência na região do Triângulo Mineiro, encontraram valores semelhantes para solos originados de gnaiss, arenito e sedimentos e superiores em solos derivados de basalto.

As correlações significativas (Quadro 5) estabelecidas entre os teores de Zn e argila, nos dois horizontes (0,65 e 0,74), são indicativas dos baixos teores desse metal em solos de textura arenosa – por exemplo: o Espodossolo (perfil 3), com 828 e 811 g kg⁻¹ de areia nos horizontes superficial (5,25 mg kg⁻¹) e subsuperficial (1,38 mg kg⁻¹), respectivamente, e o Neossolo Quartzarênico (perfil 25) e o Argissolo Amarelo (perfil 33), com teores de areia de 904 e 837 g kg⁻¹, em superfície, e 911 e 782 g kg⁻¹, em subsuperfície, com teores de Zn de 2,38; 4,55; e 1,05; 7,83 mg kg⁻¹, respectivamente. Todos os solos encontram-se muito abaixo do Valor de Prevenção

indicado pelo CONAMA (300 mg kg⁻¹), apenas os perfis de Nitossolo, Organossolo e Gleissolo da Zona da Mata possuem valores próximos ao de Valor de Referência de Qualidade da CETESB (2005), de 60 mg kg⁻¹.

O conhecimento dos teores naturais de Mn e Fe em solos, apesar de esses elementos não serem diretamente referenciados em legislações ambientais, é importante, pois, além de serem micronutrientes vegetais, a presença destes como constituintes principais de rochas faz com que tenham importância em estudos de geoquímica, inclusive indicando, indiretamente, os teores de outros metais pesados.

Cerca de 70 % dos horizontes tiveram teores inferiores a 200 mg kg⁻¹ de Mn (Quadro 6). Esses valores são baixos quando comparados aos reportados por outros pesquisadores brasileiros, para os quais são comuns valores superiores em grande parte dos solos (Caires, 2009; Hadlich et al., 2007). A maior abundância de Mn em solos está associada à presença de rochas máficas na litologia da região. Entretanto, também foram constatados perfis dos solos de referência com valores situados entre 311,28 e 609,58 mg kg⁻¹ de Mn (Nitossolo Vermelho, Neossolos Litólicos, Neossolo Flúvico, Cambissolo Háplico e Vertissolo Cromado), condicionados a ambiente de intemperismo menos intenso e material de origem mais rico que o dos demais solos do Estado – condições que possibilitam maior concentração e manutenção do Mn no sistema solo.

Burt et al. (2003), comparando teores de Mn em solos com e sem atividade antrópica, constataram não haver diferença no teor desse elemento em função da atividade humana, considerando esse fato um reflexo da relativa abundância e intensa dinâmica do Mn, que possui diversos estados de oxidação no solo e cuja especiação é dependente do pH e potencial de oxirredução. Essas considerações podem ser estendidas para o Fe, devido às similaridades entre esses elementos. Esse fato pode explicar a inexistência de valores orientadores desses metais em solos definidos por órgãos ambientais.

Nos solos da Zona da Mata foram observados os teores mais elevados de Fe, em horizontes superficiais (21,42 g kg⁻¹) (Quadro 6). Esse acúmulo resulta da formação de óxidos em maiores teores nessa região de intemperismo mais intenso que o das outras regiões de Pernambuco.

Esses valores foram seguidos pelos teores de Fe no Sertão (15,60 g kg⁻¹) e no Agreste (10,81 g kg⁻¹). Nos horizontes subsuperficiais encontraram-se teores mais elevados que em superfície, com médias de 38,73, 18,36 e 11,25 g kg⁻¹ para as regiões de Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente. Exceções, em sua maioria, refletiram a existência de horizonte subsuperficial (AE e E) caracterizado por processos de perda de argila (perfis 2, 3, 10 e 18). Esses teores são bem menores que os relatados por outros pesquisadores que analisaram solos associados a rochas máficas e ultramáficas (Burak, 2008; Caires, 2009).

Quadro 5. Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre teores de metais e propriedades dos solos nos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos de referência de Pernambuco

	Ni	Cu	Fe	Mn	Zn	Co
Horizonte superficial						
Cu	0,73***					
Fe	0,43***	0,58***				
Mn	0,64***	0,61***	0,61***			
Zn	0,61***	0,78***	0,55***	0,50***		
Co	0,72***	0,81***	0,57***	0,79***	0,60***	
pH	0,36***	0,21*	0,05 ^{ns}	0,56***	0,04 ^{ns}	0,52***
Arg	0,36***	0,63***	0,75***	0,43***	0,65***	0,46***
MO	0,29**	0,47***	0,02 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,55***	0,09 ^{ns}
Horizonte subsuperficial						
Cu	0,71***					
Fe	0,51***	0,67***				
Mn	0,64***	0,57***	0,59***			
Zn	0,62***	0,81***	0,74***	0,66***		
Co	0,77***	0,76***	0,65***	0,92***	0,77***	
pH	0,45***	0,20*	0,03 ^{ns}	0,57***	0,24	0,58***
Arg	0,26**	0,55***	0,77***	0,35***	0,74***	0,44***
MO	-0,03 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,18 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	-0,04 ^{ns}

*, **, ° e ^{ns}: significativos a 5, < 1, < 0,1 % e não significativo, respectivamente.

Quadro 6. Teores totais de Fe, Mn e Zn nos horizontes superficiais (sup.) e subsuperficiais (sub.) dos solos de referência de Pernambuco

Perfil	Fe		Mn		Zn	
	Sup	Sub	Sup	Sub	Sup	Sub
	g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹			
	Zona da Mata					
1	17,69	24,03	45,40	45,05	33,15	18,63
2	5,34	2,43	16,48	11,13	40,78	4,75
3	0,94	0,70	9,85	9,10	5,25	1,38
4	14,00	14,82	11,95	10,25	9,13	9,58
5	16,92	19,92	140,20	158,98	23,10	29,18
6	45,87	36,98	51,10	67,45	11,80	11,38
7	94,50	48,68	509,05	393,03	60,98	53,53
8	20,70	30,59	186,10	125,45	38,95	35,98
9	4,00	6,37	43,73	52,85	7,35	4,08
10	3,64	3,76	73,65	76,95	14,35	9,98
11	11,52	13,16	60,20	20,75	64,85	27,55
12	21,96	22,79	242,50	201,65	59,45	64,08
Média	21,42	38,73	115,85	97,72	30,76	22,51
	Agreste					
13	1,60	1,46	26,63	16,45	8,98	3,23
14	3,22	4,15	54,48	41,30	10,40	9,13
15	7,15	7,06	57,33	34,03	11,25	8,88
16	20,66	22,02	252,10	147,48	46,30	31,58
17	7,00	8,34	97,50	101,33	12,68	11,95
18	11,132	6,42	172,73	98,70	14,48	7,23
19	10,41	14,54	264,03	291,98	16,53	16,93
20	24,32	24,52	46,18	37,88	10,10	7,88
21	1,89	2,91	22,25	19,08	7,48	3,63
22	16,71	17,28	30,15	27,08	11,45	7,58
22A	14,84	15,02	324,53	293,75	34,05	23,23
Média	10,81	11,25	122,54	100,82	16,70	11,93
	Sertão					
23	5,31	4,82	101,35	55,83	11,05	7,48
24	4,41	5,36	74,33	89,05	9,55	12,15
25	0,84	1,16	<Ld	<Ld	2,38	1,05
26	23,36	29,06	530,75	619,50	34,98	56,30
27	14,96	15,00	283,93	271,88	24,88	25,08
28	0,91	0,88	18,35	<Ld	9,28	5,63
29	16,15	18,62	291,83	268,18	16,68	14,98
30	6,05	11,02	240,10	108,48	9,58	11,65
31	34,34	38,15	497,45	504,00	24,55	22,13
32	36,48	48,08	327,35	47,83	42,00	43,23
33	4,95	6,07	29,40	47,55	4,55	7,83
34	39,48	42,13	311,28	595,25	45,88	44,53
Média	15,60	18,36	225,51	217,30	19,61	21,00
Mediana	11,52	14,54	99,42	83,00	14,35	11,80
Media	16,09	16,24	155,55	139,69	22,52	18,67
Desvio	17,68	13,70	151,52	165,05	17,40	16,48

< Ld: menor que o limite de detecção para Mn (0,1 µg kg⁻¹).

O Nitossolo Vermelho (perfil 7) é o solo com maior teor de Fe em ambos os horizontes (94,50 e 48,68 g kg⁻¹), devido à presença de basalto na composição do material de origem; contudo, provavelmente por este ocorrer em associação com traquito, rocha ácida com menor teor de Fe, o teor deste metal no perfil é inferior ao observado em solos derivados de basalto em Minas

Gerais, que apresentaram valores situados entre 250 e 300 g kg⁻¹ (Caires, 2009). Saldanha et al. (1997), analisando 15 perfis de solo distribuídos por diversas regiões do Brasil, observaram teores médios variando entre 5,6 e 138,5 g kg⁻¹. Burt et al. (2003) reportaram grande amplitude de Fe em solos de referência coletados em toda a extensão territorial dos EUA, com

valores situados entre 0,003 e 227 g kg⁻¹. Essa grande diferença reflete a diversidade de materiais de origem que compõem esses solos.

Correlações significativas foram estabelecidas entre os teores de Fe e argila em ambos os horizontes ($r = 0,75$ e $r = 0,77$), pelo fato de grande parte do elemento encontrar-se concentrada em argilominerais e óxidos de Fe que compõem essa fração. O teor de argila foi a característica que melhor se correlacionou com os demais metais em ambos os horizontes. Esse fato deve-se à íntima relação dessa fração, seja contribuindo para a liberação de metais no sistema solo ou pela afinidade com alguns metais em processos de sorção, que limitam a mobilidade destes no sistema.

O teor de matéria orgânica, no horizonte superficial, correlacionou-se positivamente ($p < 0,001$) com os teores de Zn ($r = 0,55$) e Cu ($r = 0,47$), tendência explicada pela afinidade desses elementos com a fração matéria orgânica do solo (Nascimento et al., 2002; Melo et al., 2008; Silva & Vitti, 2008). Essa tendência corrobora o observado por Araújo & Nascimento (2005) em extrações sequenciais, que obtiveram os maiores teores de Zn associado às frações orgânicas e residuais. A ausência de correlação do teor de matéria orgânica com Fe, Mn e Co ocorre, provavelmente, devido ao fato de os teores totais desses elementos, em solos não contaminados, estarem mais associados a frações minerais, como pode ser observado pela correlação significativa entre esses elementos e o teor de argila dos solos.

CONCLUSÕES

1. Correlações significativas foram estabelecidas entre os metais e destes com a fração argila do solo, em ambos os horizontes, indicando a associação comum da maioria dos metais a solos mais argilosos.

2. A maioria dos solos apresentou teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co menores que os de outras regiões do País, com litologia mais máfica, o que corrobora o fato de que os teores desses elementos são mais diretamente relacionados aos minerais ferromagnesianos.

3. Os resultados indicam baixo potencial dos solos de Pernambuco em suprir Cu, Co e Ni para plantas, enquanto deficiências de Zn, Fe e Mn são menos prováveis.

4. Os teores naturais de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co determinados podem ser utilizados como base para definição dos Valores Referência de Qualidade para os solos de Pernambuco, de acordo com o preconizado pela legislação nacional.

AGRADECIMENTOS

A primeira autora agradece à Capes/Facepe e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da

UFRPE a concessão da bolsa de estudos durante o doutoramento e parte do financiamento deste trabalho.

Os autores agradecem o CNPq pelo financiamento (Processo 472482/2006-8).

LITERATURA CITADA

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley & Sons, 1990. 39p.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. 32p. (Boletim Informativo, 25)
- ARAÚJO, J.C.T. & NASCIMENTO, C.W.A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. R. Bras. Ci. Solo, 29:977-985, 2005.
- BAIZE, D. & STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. Sci. Total Environ., 264:127-139, 2001.
- BURAK, D.L. Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na Região de Unai, Paracatu e Vazante, MG. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2008, 173p. (Tese de Doutorado)
- BURT, R.; WILSON, M.A.; MAYS, M.D. & LEE, C.W. Major and trace elements of selected pedons in the USA. J. Environ. Qual., 32:2109-2121, 2003.
- 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. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2009. 304p. (Tese de Doutorado)
- CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J. & CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. Comm. Soil Sci. Plant. Anal., 34:547-557, 2003.
- CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005. Decisão da Diretoria. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 195:1-4, 2005.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.", Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, n° 249, de 30/12/2009. p.81-84. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1>>. Acesso em 13 jan. 2010.
- DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo, metodologia. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26p.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- HADLICH, G.M.; CELINO, J.J.; UCHA, J.M. & SANTIAGO J.S. Geoquímica de metais traços em Apicuns (Planícies Hipersalinas) do campo de produção de petróleo Dom João, São Francisco do Conde, Bahia.. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 11., Atibaia, 2007. Anais... Atibaia, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2007. CD ROM.
- MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. & SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ci. Agrotec.*, 32:776-784, 2008.
- NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; NEVES, J.C.L. & MELÍCIO, A.C.F.D. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:599-606, 2002.
- NASCIMENTO, C.W.A.; OLIVEIRA, A.B.; RIBEIRO, M.R. & MELO, E.E.C. Distribution and Availability of zinc and copper in benchmark soils of Pernambuco State, Brazil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 37:109-125, 2006.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. Standard Reference Materials - SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002. Disponível em : < http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/archived_certificates>. Acesso em 10 out 2009.
- OLIVEIRA, A.B. & NASCIMENTO, C.W.A. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:99-110, 2006.
- OLIVEIRA, T.S. & COSTA, L.M. Metais pesados em solos de uma topolitossequencia do Triângulo Mineiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:785-796, 2004.
- RIBEIRO, M.R.; JACOMINE, P.K.T. & LIMA, J.F.W.F. Caracterização e classificação de solos de referência do Estado de Pernambuco. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1999. 140p.
- SAS INSTITUTE. Statistical analysis system. Procedure guide for personal computer. Cary, 1999.
- SALDANHA, M.F.C.; PÉREZ, D.V.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C. & VAITSMAN, D.S. Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros. 1997. (Pesquisa em andamento Embrapa-CNPq, 1) Disponível em: <www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesquisaand_011997.pdf>. Acesso em: 10 Jan 2010
- SILVA, M.L.S. & VITTI, G.C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. *Quimica Nova*, 31:1385-1391, 2008.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - USDA. Disponível em: <www.soils.usda.gov/technical/handbook/contents/part630.html>. (Acesso em Jan. 2010)
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 14 fev 2010.