

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO**

MARTA DE MOURA MADEIRA

**DETERMINAÇÃO DE TEORES NATURAIS DE NÍQUEL EM
SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA**

**LAGES – SC
2013**

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO**

MARTA DE MOURA MADEIRA

**DETERMINAÇÃO DE TEORES NATURAIS DE NÍQUEL EM
SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Manejo do Solo.

Orientador: David José Miquelluti
Coorientadora: Mari Lucia Campos

**LAGES – SC
2013**

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14ª Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Madeira, Marta de Moura

Determinação dos teores naturais de níquel em
solos do Estado de Santa Catarina / Marta de
Moura Madeira. - 2013.55 p. : il. ; 21 cm

Orientador: David José Miquelluti
Coorientadora: Mari Lúcia Campos

Bibliografia: p. 30-32

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado
de Santa Catarina, Centro de Ensino, Programa de
Pós-Graduação em Manejo de Solo, Lages, 2013.

1. Métodos de extração. 2. Metais pesados. 3.
Comparação. I. Madeira, Marta de Moura. II.
Miquelluti, David José. III. Universidade do Estado
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Manejo do Solo. IV. Título

CDD: 631.42 - 20.ed.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Setorial do
CAV/UDESC

MARTA DE MOURA MADEIRA

**DETERMINAÇÃO DE TEORES NATURAIS DE NÍQUEL EM
SOLOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Manejo do Solo.

Aprovado em: __ / __ / 2013

Homologado em: __ / __ / 2013

Banca Examinadora

Orientador: _____

Professor Dr. David José Miquelluti
Universidade do Estado de Santa Catarina

Coorientadora: _____

Professora Dr^a. Mari Lucia Campos
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membro: _____

Professora Dr^a. Luciane Costa de Oliveira
IFSC – Lages, SC

LAGES, SC, 01 de Abril de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda a coragem, luz, determinação e força na escolha da direção correta a tomar e por dar-me a oportunidade de conhecer tantas pessoas boas que tem cruzado o meu caminho.

Agradeço em especial meu orientador, Prof. Dr. David José Miquelluti, pela confiança de ter aceitado me orientar sem me conhecer, dedicação, sabedoria, paciência, toda orientação técnica e metodológica e comprometimento para realização deste trabalho.

A minha coorientadora, Prof^ª. Dr^ª. Mari Lúcia Campos, pelos ensinamentos, paciência, sabedoria e o constante incentivo durante todo o percurso deste trabalho além da orientação técnica e metodológica.

Aos professores do Departamento de Solos do Centro de Ciências Agroveterinárias, pelo aprendizado ao longo destes dois anos.

Um agradecimento muito especial ao funcionário do laboratório, José Ferraz Neto, pela parceria e preciosa ajuda fundamental nas atividades laboratoriais, em especial nas digestões de solo e leituras dos metais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Às colegas, hoje amigas, companheiras de todos os momentos Greice e Suzi, pela ajuda nas atividades laboratoriais, apoio e incentivo.

Aos colegas de curso de pós-graduação, em especial aos hoje amigos Camila, Francisco Alexandre, Gabriel, Eduardo Daniel, Natalia, Rubia, Fernanda, Maria Tereza, Letícia Moro, Ariane, Antônio.

À voluntária Daiane Vargas, pela ajuda nas atividades laboratoriais e amizade.

À amiga Camila Hugen, a qual me incentivou a entrar no programa de pós-graduação.

À minha família pelo apoio e incentivo, ao longo deste tempo.

Ao meu namorado Daniel, pela compreensão da minha ausência neste período, apoio, companheirismo.

Enfim, certa de que nenhuma conquista é obtida sozinha, quero deixar meus sinceros agradecimentos a todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

Muito obrigada por terem ajudado a tornar este sonho possível!

RESUMO

MADEIRA, M. M. Determinação dos Teores Naturais de Níquel em Solos do Estado de Santa Catarina. 2013. 55 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) –Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Manejo do Solo, Lages, 2013.

A legislação brasileira ainda não regulamentou valores orientadores de referências de qualidade (VRQ), para avaliação de áreas contaminadas ou poluídas. Os VRQ são baseados nas avaliações dos teores naturais dos metais pesados nos solos, sem a influência antrópica. Existem somente valores de prevenção (VP), que são as concentrações limites de metal no solo que não interferem em sua capacidade de comprometer suas funções e valores de investigação (VI). Acima deles há riscos potenciais, diretos e indiretos, à saúde humana e demais organismos vivos. O monitoramento ambiental de processos de contaminação do solo necessita de indicadores que sirvam como referência para a avaliação dos impactos causados. O levantamento da concentração de base e a proposição de valores de referência para metais pesados no solo são fundamentais para a identificação de áreas contaminadas e monitoramento do solo, e para estabelecer critérios de uso e manejo sustentável, prevenindo riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Portanto, é necessário estabelecer-se valores de referência estaduais, devido às peculiaridades do solo de cada região do país. Neste sentido, a escolha do método de preparo e a abertura de amostras de solo para as análises constitui-se numa etapa decisiva do processo que visa o diagnóstico ambiental de áreas poluídas ou contaminadas. O presente trabalho objetivou comparar as metodologias analíticas EPA 3051A e EPA 3050B e ajustá-las nas digestões e determinações de Níquel e Cd em amostras do solo de referência SRM 2709 San Joaquin certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). A quantificação de Ni e de Cd foram efetuadas em espectrofotômetros de absorção atômica de chama ar acetileno – EAA (CONTRAA 700) e EAA (AAnalyst 200). Não houve diferença nos teores de Ni e para o Cd as determinações em EAA (ContrAA 700), ficaram abaixo do limite de quantificação e em EAA (AAnalyst 200) as determinações foram superestimadas. Também se determinaram os teores naturais de Ni em solos de Santa Catarina, utilizando 102 amostras de solos mais

representativos do Estado. Os teores de Ni variaram de acordo com as classes de solo e material de origem, demonstrando a influência dos processos de formação do solo de cada região.

Palavras-chave: Metais pesados, Níquel e Cádmiio, Métodos de extração

ABSTRACT

MADEIRA, M. M. **Determination of Levels of Natural Nickel in Soils of the State of Santa Catarina.** In 2013. 55 f. Dissertation (Master of Land Management), University of the State of Santa Catarina. Graduate Program in Soil Management, Lages, 2013.

Brazilian legislation has not yet regulated guiding values of quality references (VRQ) for evaluation of contaminated or polluted. The VRQ are based on evaluations of natural levels of heavy metals in soils without human influence. There are only preventive values (PV), which are the concentrations of metal in the soil limits that do not interfere in its ability to impair their functions and values research (VI). Above them there are potential risks, direct and indirect, to human health and other living organisms. Environmental monitoring of processes of soil contamination requires indicators that serve as a reference for the assessment of impacts. The lifting of the base concentration and propose reference values for heavy metals in soil are critical for identifying contaminated sites and soil monitoring, and to establish criteria for sustainable use and management, preventing risks to the environment and human health. Therefore, it is necessary to establish reference values state, due to the peculiarities of the soil in each region of the country. In this sense, the choice of method of preparation and the opening of soil samples for analysis constitutes a decisive stage of the procedure to diagnose environmental areas polluted or contaminated. This study aimed to compare the analytical methodologies EPA 3051A and 3050B EPA and adjust them in digestions and determinations Nickel and Cd in soil samples reference SRM 2709 San Joaquin certified by the National Institute of Standards and Technology (NIST). Quantification of Ni and Cd were performed in atomic absorption spectrophotometers air-acetylene flame - EAA (CONTRAA 700) and EAA (AAnalyst 200). There was no difference in the levels of Ni and Cd determinations in EAA (ContrAA 700), were below the limit of quantification and EAA (AAnalyst 200) determinations were overestimated. Also determined the natural contents of Ni in soils of Santa Catarina, 102 soil samples more representative of the state. The Ni content varied according to the soil classes and source material, showing the influence of the processes of soil formation in each region.

Keywords: Heavy metals, Nickel and Cadmium, Extraction methods.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Leituras dos teores de Ni e Cd no ContrAA 700 nos dois métodos de digestão e teores recuperados.....	25
Tabela 2-	Leituras dos teores de Ni e Cd no AAnalyst 200 nos dois métodos de digestões e teores recuperados.....	26
Tabela 3-	Classes de solos e número de perfis representados pelas amostras.....	42
Tabela 4-	Teores de Ni nos solos derivados dos grupos amostrais do Estado de Santa Catarina.....	44
Tabela 5-	Teores de Ni para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada grupo amostral.....	46
Tabela 5-	Continua Teores de Ni para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada grupo amostral.....	47

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1-	Quantidades de solo e ácido, usados da amostra referência nos ajustes dos métodos EPA 3051A e EPA 3050B.....	22
Quadro 2-	Grupos de amostragem, perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no Estado.....	39
Quadro 2-	Continuação Grupos de amostragem, perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no Estado.....	40
Quadro 2-	Conclusão Grupos de amostragem, perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no Estado.....	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	14
2	CAPÍTULO I: MÉTODOS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE Ni E Cd NO SOLO UTILIZANDO AMOSTRA DE REFERÊNCIA CERTIFICADA	16
2.1	RESUMO.....	16
2.2	ABSTRACT.....	17
2.3	INTRODUÇÃO.....	18
2.4	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLOS.....	19
2.5	MATERIAL E MÉTODOS.....	21
2.5.1	Ajustes dos métodos EPA 3051A e EPA 3050B.....	21
2.5.1.1	Método EPA 3051A.....	22
2.5.1.2	Método EPA 3050B.....	23
2.5.2	Quantificação dos teores de Níquel e Cádmio.....	24
2.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
2.6.1	Recuperações de Teores de Níquel e Cádmio na amostra SRM 2709.....	24
2.7	CONCLUSÕES.....	28

	REFERÊNCIAS.....	30
3	CAPITULO II: TEORES NATURAIS DE NÍQUEL NOS SOLOS DE SANTA CATARINA.....	33
3.1	RESUMO.....	33
3.2	ABSTRACT.....	34
3.3	INTRODUÇÃO.....	35
3.4	METAIS PESADOS.....	36
3.5	MATERIAL E MÉTODOS.....	38
3.6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.6.1	Teores naturais de níquel nos solos de Santa Catarina.....	43
3.7	CONCLUSÃO.....	48
	REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO GERAL

A comunidade científica, mediante o desenvolvimento de pesquisas nas áreas de ciência do solo e poluição ambiental, tem identificado o papel importante do solo no ambiente. Estabeleceu-se a similaridade deste como um filtro ou fonte da dispersão de contaminantes para a água e via de introdução de contaminantes na cadeia alimentar (CETESB, 2005). Sendo assim, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas objetivando conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema solo como chave para o sucesso no monitoramento e na mitigação de impactos ambientais.

Metais pesados formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Alguns desses metais pesados são micronutrientes essenciais para os organismos vivos, outros são poluentes prioritários, sem função biológica alguma (ALLOWAY, 1990; CHEN et al., 1991).

Outra peculiaridade dos metais é o fato de não serem modificados ou degradados, como ocorre aos contaminantes orgânicos. Desta forma, mantendo-se a fonte contaminante, ocorre a acumulação progressiva e persistente do metal no solo (ALLOWAY, 1990).

Muitos metais são usados ou liberados em atividades industriais, agrícolas e de mineração, sendo posteriormente lançados no ambiente como resíduo destas atividades. Conseqüentemente, os teores destes metais em solos sob atividade humana são mais elevados que os encontrados em solos naturais.

Para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas, faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais dos metais e de sua variabilidade espacial em solos, ou seja, do teor destes elementos em solos sem introdução via atividade antrópica. Os valores naturais 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 destes valores para países e áreas diferentes do local de obtenção dos dados (CAIRES, 2009).

A determinação dos valores naturais é o primeiro passo para a definição de valores orientadores de qualidade, essencial para a construção de uma legislação voltada para o monitoramento e intervenção legal condizentes com a realidade local, evitando intervenções inadequadas que incorram em prejuízos financeiros e sociais (BAIZE E STERCKEMAN, 2001).

Os métodos de digestão das amostras de solo são muito importantes nas análises ambientais. No Brasil, os métodos analíticos previstos na legislação para determinação de metais são aqueles da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) chamados EPA 3051A (HNO_3) e EPA 3050B ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$), utilizados para digestões de solos, resíduos e sedimentos (USEPA, 2007). Nesse sentido, o presente trabalho objetivou comparar as metodologias analíticas EPA 3051A e EPA 3050B e ajustá-las nas digestões e determinações de Níquel e Cd em amostras do solo de referência Standard Reference Material (SRM 2709) e também determinar teores naturais de Ni em solos de Santa Catarina.

Para melhor compreensão destes objetivos, esta dissertação foi dividida em duas partes.

No Capítulo I são comparados métodos para a digestão de solo e ajustados às determinações de Ni e Cd na amostra de referência SRM 2709 San Joaquin. Foram testadas as quantidades de ácido, de solo e tempos de digestão em forno de micro-ondas e bloco digestor. Também foram comparadas as quantificações de Ni e Cd em EAA (ContrAA 700) e EAA (AAAnalyst 200).

No Capítulo II é discutida a importância do estabelecimento de valores de referência para o monitoramento adequado de solos contaminados. Nesse capítulo são apresentados e comparados os teores naturais de Ni em solos representativos do Estado de Santa Catarina.

2 CAPÍTULO I: MÉTODOS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE Ni E Cd NO SOLO UTILIZANDO AMOSTRA DE REFERÊNCIA CERTIFICADA.

2.1 RESUMO

A escolha do método de preparo e digestão de amostras de solos para análises ambientais são etapas importantes nos diagnósticos de poluição ou contaminação do solo. O objetivo desse trabalho foi comparar as metodologias analíticas EPA 3051A e EPA 3050B e ajustá-las nas digestões e determinações de Níquel e Cd em amostras do solo de referência SRM 2709 San Joaquin certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). As análises foram conduzidas no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias da UDESC. Para o método EPA 3051A (USEPA, 2007), utilizou-se uma amostra de 0,25 g do solo SRM 2709 e 6 mL de HNO₃ concentrado, digerida em forno de micro-ondas à pressão de 7,5 bars por 40 minutos. Para o método EPA 3050B (USEPA, 1998), utilizou-se 0,25 g do solo SRM 2709 e 7,5 mL de HNO₃ concentrado, 0,75 mL de H₂O₂ a 30%, 5 mL de HCl, 5,5 mL de água, em bloco digestor aberto por 6 h a temperatura de 90± 5 °C. As determinações de Ni e Cd em ambos os métodos foram feitas em espectrofotômetros de absorção atômica de chama ar acetileno – EAA (CONTRAA 700) e EAA (AAnalyst 200). As concentrações de Ni encontradas nos métodos EPA 3051A e EPA 3050B foram de 88,77 mg kg⁻¹ e 86,54 mg kg⁻¹ respectivamente, sendo que a amostra SRM 2709 prevê uma concentração certificada de Ni de 66 mg kg⁻¹. Não houve diferença entre os métodos na extração de níquel, e os teores de Cd para ambos os métodos e leituras em EAA (ContrAA 700) ficaram abaixo do limite de quantificação. A leitura de Cd em EAA (AAnalyst 200) superestimou os valores do elemento nas amostras. Indica-se o método EPA 3051A por ser mais prático, por utilizar um sistema fechado, apresentar menor risco ao laboratorista e minimizar a perda de compostos voláteis, pois alcança altas pressões e temperaturas.

Palavras-chave: Métodos de extração, metais pesados, comparação.

2.2 ABSTRACT

The choice of the method of preparation and digestion of soil samples for environmental analyzes are important steps in the diagnosis of pollution or soil contamination. The aim of this study was to compare the analytical methodologies EPA 3051A and 3050B EPA and adjust them in digestions and determinations Nickel and Cd in soil samples reference SRM 2709 San Joaquin certified by the National Institute of Standards and Technology (NIST). The analyzes were conducted at the Department of Lands and Natural Resources Science Center Agroveterinárias UDESC. For EPA Method 3051A (USEPA, 2007), we used a sample of 0.25 g of soil SRM 2709 and 6 mL of concentrated HNO_3 , digested in a microwave oven at a pressure of 7.5 bar for 40 minutes. To EPA Method 3050B (USEPA, 1998), we used 0.25 g soil SRM 2709 and 7.5 mL of concentrated HNO_3 , 0.75 ml of 30% H_2O_2 , 5 mL of HCl, 5.5 mL of water, opened by digestion block 6 h temperature 90 ± 5 ° C. Measurements of Ni and Cd in both methods were made in atomic absorption spectrophotometers air acetylene flame - EAA (CONTRAA 700) and AAS (AAnalyst 200). The concentrations of Ni found in EPA methods 3051A and 3050B were 88.77 mg kg^{-1} and 86.54 kg^{-1} , respectively, and the sample SRM 2709 provides for a certified concentration of Ni of 66 mg kg^{-1} . There was no difference between the methods in the extraction of nickel and Cd levels for both methods and readings EAA (ContrAA 700) were below the limit of quantification. Reading Cd EAA (AAnalyst 200) overestimated the element in the samples. It is indicated by EPA Method 3051A is more practical to use a closed system, present less risk to laboratory technician and to minimize the loss of volatile compounds, for achieves high pressures and temperatures.

Keywords: Extraction methods, heavy metals, comparison.

2.3 INTRODUÇÃO

Atualmente, com a industrialização e o desenvolvimento tecnológico vem ocorrendo um aumento de contaminantes no ambiente através dos metais pesados, que compromete a qualidade dos ecossistemas. Além de serem adicionados aos solos através de atividades antrópicas, eles também são originados pelo intemperismo dos materiais de origem do solo.

Para avaliar uma área poluída devem-se comparar os teores totais de metais pesados encontrados no solo com aqueles encontrados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência (padrões) (FADIGAS, 2006).

Embora os estudos nessa área sejam incipientes no Brasil, eles estão se direcionando no sentido de obter os teores naturais dos metais nos solos, colaborando na construção de valores de referência para cada Estado.

Uma das etapas decisivas é a escolha do método de preparo e abertura das amostras em análises ambientais. (SANTOS, 2011). Na literatura nacional e internacional é possível identificar diversos métodos de digestões ácidas de solo, que vão desde a água-régia, com várias proporções de quantidades de ácidos, tempos e temperaturas das digestões, em sistema aberto, até a utilização de ácido fluorídrico em forno de micro-ondas (sistema fechado). Essa última digestão é considerada total, pois há destruição das matrizes silicatadas (SALDANHA et al., 2007; CHEN, 1998; CAIRES, 2009).

As diferenças nas quantidades recuperadas dos metais verificadas após emprego de cada um desses métodos são significativas (CHANDER et al., 2008; CAIRES, 2009; BIONDI, 2011), o que torna necessário padronizar um método para determinação desses elementos, pois cada um apresenta suas particularidades, ou seja, diferenças nos ácidos, temperaturas, granulometrias do solo, relações solo/solução, dentre outros) que resultam em diferente capacidade de solubilizar a fração orgânica e mineral dos solos e conseqüentemente, originam diferentes valores extraídos (Pelozato et al., 2010).

No Brasil, os métodos analíticos previstos na legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na sua resolução 420/09, para obtenção de teores totais e pseudototais das substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras de solo são aqueles da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) chamados EPA 3050B ($\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$), EPA 3051A

(HNO₃) e EPA 3052 (HCl + HNO₃ + HF) (USEPA, 2007), muito utilizados para as digestões de solos, sedimentos e resíduos.

O objetivo desse estudo foi ajustar e comparar as metodologias analíticas EPA 3051A e EPA 3050B, nas digestões e determinações de Níquel e Cádmio utilizando-se o solo de referência San Joaquin 2709 certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST).

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLOS.

A determinação de teores totais fornece poucas informações em relação ao potencial de contaminação destes elementos no sistema, pois não reflete a disponibilidade de metais no ambiente, principalmente em locais onde os estímulos externos são baixos, portanto, a maior parte do metal encontra-se em formas mais estáveis, compondo o material de origem do solo (BIONDI, 2011)). Neste contexto, os teores naturais são obtidos em determinação de pseudototais dos metais no solo, por indicar, na maior parte das vezes, um limite superior da disponibilidade do metal para o ambiente (PÉREZ, 1997).

Entretanto esta decisão pode deixar dúvidas, uma vez que, para se conhecer a ciclagem e biodisponibilidade desses elementos no sistema, há a necessidade de compreender processos complexos como a sorção e especiação destes elementos no solo. Porém é justamente por esta complexidade e subjetividade que, pretendendo tornar estes monitoramentos aplicáveis do ponto de vista da legislação ambiental, torna-se necessária a escolha de um parâmetro de mensuração mais fácil e aplicação mais genérica (CAIRES, 2009).

Os teores pseudototais eram fornecidos por digestões em refluxo, posteriormente empregaram-se digestões brandas em sistema aberto, chapa aquecedora, e em sistema fechado (forno de micro-ondas). O emprego deste último iniciou-se na década de oitenta, com adaptação dos equipamentos domésticos, visando reduzir o tempo de análise. Posteriormente os equipamentos tornaram-se específicos para uso em laboratório de química (JASSIE e KINGSTON, 1998) por serem mais sofisticados, seguros e com outras vantagens, como a redução nas contaminações e maior acurácia na determinação de elementos voláteis, devido à menor perda durante o processo de digestão (CHEN e MA, 2001).

Atualmente, na literatura nacional e internacional, há uma gama de digestões ácidas que vão desde a água-régia, com várias relações

entre os ácidos, tempos e temperaturas de digestões, em sistema aberto até a utilização de ácido fluorídrico em sistema fechado, neste caso considerada uma digestão total, devido à destruição das matrizes silicatadas (SALDANHA et al., 1997; CAIRES, 2009, CHEN e MA, 1998a). O método da água régia também é muito utilizado nas determinações de teores de metais, na proporção de 3:1 (HCl + HNO₃), este método é padrão para a digestão e certificação de amostras de solos na Grã-Bretanha e França (PEREZ et al., 1997). Nesse processo o ácido nítrico oxida o ácido clorídrico, dando origem a vários produtos de oxidação, como o cloro molecular e o cloreto de nitrosila (CHEN; MA, 2001). Os métodos de abertura preconizados pela USEPA (EPA 3050, EPA 3051, EPA 3051A e EPA metais em solos do Brasil, para comparação com os valores de referencia.

No método EPA 3050B (HCl + HNO₃ + H₂O₂), utiliza-se ataque por ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, o que libera metais ligados à matéria orgânica, aos óxidos e outras frações minerais, com exceção da fração silicatada. Sua principal desvantagem é o tempo muito longo para completar a digestão, podendo provocar perdas de analitos voláteis e contaminações (ABREU et al., 2006).

O método EPA 3051A (HNO₃) é uma modificação do método EPA 3051 (USEPA, 1998). No método EPA 3051 a oxidação da matéria orgânica é realizada pelo ácido nítrico, sem a solubilização da fração silicatada, ficando esta insolúvel no extrato das digestões. Por outro lado, o método EPA 3052 (HNO₃ + HCl + HF), solubiliza a sílica por usar ácido fluorídrico, propiciando uma solubilização total da amostra. No entanto, o ácido fluorídrico requer muito cuidado no manuseio, pois pode causar sérias queimaduras em contato com a pele (COSTA et al., 2008), além de danificar instrumentos e aparelhos analíticos (ataca materiais silicatados como o vidro) e poder tornar-se problemáticos pela formação de fluoretos insolúveis com precipitação (Al, Ca, Fe e Mg) e coprecipitação (Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Pb, Th e U) de alguns elementos o que impede sua recuperação quantitativa (VIEIRA et al., 2005).

Nos métodos EPA 3050B, EPA 3051 e EPA 3052 utiliza-se aquecimento por forno de micro-ondas. Esses métodos estão entre os mais utilizados para a digestão de amostras de solo. Dentre suas vantagens estão o menor tempo de digestão das amostras, menores riscos de contaminações, dissolução mais completa das amostras menor perda de elementos voláteis em relação aos demais métodos (ABREU et al., 2006).

Esta diversidade de métodos dificulta a comparação dos dados obtidos, sendo necessário que as agências regulamentadoras normatizem o método utilizado na determinação de teores naturais, possibilitando a comparação com os valores orientadores. Por estas razões, o presente trabalho utiliza o método EPA 3051A e o EPA 3050B em consonância com a recomendação da resolução vigente no país.

2.5 MATERIAL E MÉTODOS

2.5.1 Ajustes dos Métodos EPA 3051A e EPA 3050B.

A amostra de referência Standard Reference Material (SRM 2709) foi certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). Foi coletado a partir de um campo arado, na Califórnia San Joaquin Valley. O uso da amostra certificada é destinado principalmente para análise de solos, sedimentos, ou outros materiais de matriz similar.

A digestão utilizada na amostra SRM 2709 é baseada no método EPA 3050 e os teores de metais determinados em espectrofotômetros de absorção atômica em chama e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (NIST, 2002). As concentrações autenticadas dos elementos constituintes em praticamente todos os Institutos Nacionais de Padrões e Tecnologias (NIST) de composição química Materiais de Referência Padrão (MRE) são dadas em concentrações totais.

As determinações dos teores dos elementos com base em digestões pseudo-totais, por exemplo, com utilização de HNO_3 (método EPA 3051A) e utilização de HNO_3 , HCl e H_2O_2 (método EPA 3050B) são comparadas com a amostra SRM 2709, através da recuperação do seu teor lixiviado.

As quantidades de solo usadas da amostra de referência, de ácido HNO_3 para o método EPA 3051A e de HNO_3 , HCl e H_2O_2 para o método EPA 3050B, nos ajustes dos métodos, são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1- Quantidades de solo e ácido, usados da amostra referência nos ajustes dos métodos EPA 3051A e EPA 3050B.

SRM 2709	Método	Peso de solo g	Reagentes
1	EPA 3051A	0,25	6 HNO ₃
2	EPA 3051A	0,25	8 HNO ₃
3	EPA 3051A	0,25	9 HNO ₃
4	EPA 3051A	0,25	10 HNO ₃
5	EPA 3051A	0,50	6 HNO ₃
6	EPA 3051A	0,50	6 HNO ₃
7	EPA 3051A	0,50	6 HNO ₃
8	EPA 3051A	0,50	6 HNO ₃
9	EPA 3050B	0,25	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂
10	EPA 3050B	0,25	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂
11	EPA 3050B	0,50	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂
12	EPA 3050B	0,50	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂

FONTE: Produção do próprio autor.

2.5.1.1 Método EPA 3051A

O método EPA 3051A preconiza a digestão de 0,50 a 1,000 g de solo em 10 mL de HNO₃ (65%) concentrado em sistema fechado – forno micro-ondas. Por outro lado, o manual do fabricante do forno de micro-ondas (Multiwave 3000), no caso do método EPA 3051A, indica a digestão de 0,25 a 1,000 g de solo com, no mínimo, seis e, no máximo, 10 mL de HNO₃ concentrado. Isto ocorre para que haja maior controle de pressão e temperatura no momento da digestão, uma vez que a pressão máxima recomendada em qualquer método usado neste aparelho é de 20 bars.

Por haver essas diferenças metodológicas foram conduzidos testes de quantidade de solo e ácido (HNO₃) a serem usados nas digestões, para ajustar-se o método EPA 3051A as especificações do fabricante do forno de micro-ondas.

Numa primeira bateria de digestão, foram analisadas quatro amostras do solo referencia e duas provas em branco. Transferiram-se 0,25 g de amostra SRM 2709 para tubos de digestão de teflon, nos quais foram adicionados seis, oito, nove e 10 mL de HNO₃ concentrado; as

duas provas em branco continham seis mL do ácido. Todas foram mantidas no forno de micro-ondas, por 5 min e 30 seg a rampa de aquecimento; tempo necessário para atingir 175 °C. Neste procedimento de digestão verificou-se que a pressão estabilizou-se em 7,5 bars.

Manteve-se esta temperatura durante 4 min e 30 seg. Logo após o resfriamento, as amostras foram filtradas em funis de vidro com papel filtro faixa lenta e transferidas para tubos falcon de 50 mL. As diluições foram procedidas somente no momento da leitura.

Numa segunda bateria de digestão, também com quatro amostras e duas provas em branco, transferiu-se 0,50 g de amostra SRM 2709 para os tubos de teflon, usando-se as mesmas quantidades de ácido e a programação no forno micro-ondas da primeira bateria, verificando-se neste procedimento, a estabilização numa pressão de 15 bars. Sendo assim, estabeleceu-se a quantidade padrão de 0,25 g de solo nas baterias de todas as digestões, para se evitar um aumento de temperatura e pressão além do recomendado nas especificações de uso do forno micro-ondas.

2.5.1.2 Método EPA 3050B

No método EPA 3050B (USEPA, 1996), também foram analisadas quatro amostras e duas provas em branco. Foram utilizadas duas amostras com 0,25 g e duas com 0,50 g de solo da amostra SRM 2709, em tubos de digestão com cinco mL de HNO₃ concentrado, em bloco digestor, por 10 minutos a uma temperatura de 95 ± 5 °C. Logo após, as amostras foram resfriadas e adicionou-se 2,5 mL de HNO₃ concentrado, e foram levadas novamente ao bloco para aquecimento a 95 ± 5 °C, por duas horas. Em seguida, foram resfriadas novamente e adicionou-se 0,50 mL de água destilada e 0,75 mL de H₂O₂ a 30%; também foram adicionados, paulatinamente, 0,75 mL de H₂O₂ a 30%, até cessar a efervescência. As amostras foram conduzidas ao bloco por mais duas horas a 95 ± 5 °C. Como última etapa da digestão, as amostras foram resfriadas e receberam cinco mL de HCl concentrado, cinco mL de água destilada e foram novamente aquecidas por mais cinco minutos a 95 ± 5 °C. A seguir, foram resfriadas, filtradas e armazenadas em tubos falcon de 50 mL.

2.5.2. Quantificação dos teores de Níquel e Cádmi

As quantificações dos teores de Ni, e Cd para os dois métodos (EPA 3051A e EPA 3050B), , foram efetuadas em Espectrofotômetros de Absorção Atômica, de alta resolução e atomização em ar acetileno, EAA- CONTRAA 700 e Espectrofotômetros de Absorção Atômica, em chama e em linha, EAA – AANALYST 200.

As diluições para as determinações dos teores de Ni e Cd foram de um mL da alíquota digerida e três ml de água ultrapura. Com diluições mais altas as determinações dos teores de Ni ficariam abaixo dos Limites de Quantificação Operacional.

As curvas de calibração para determinação dos metais foram preparadas a partir de padrões de Ni e Cd de 1000 mg L⁻¹, utilizando-se água ultra pura para diluição. As concentrações dos metais nestas soluções foram dependentes da abundância de cada um deles nas amostras analisadas.

Todas as soluções foram preparadas em água ultra pura (Sistema Millipore). Para limpeza e descontaminação das vidrarias, as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5% por 24 horas e enxaguadas com água destilada.

2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.6.1 Recuperações de Teores de Níquel e Cádmi na amostra SRM 2709.

As leituras e teores médios de Ni e Cd recuperados pela amostra SRM 2709, estão apresentados na tabela 1, leituras no EAA (ContrAA 700) e tabela 2, leituras no EAA (AAnalyst 200).

Tabela 1 - Leitura dos teores de Ni e Cd no ContrAA 700 nos dois métodos de digestão e teores recuperados.

SRM 2709	HNO ₃	Método	Teor determinado de Ni	Recuperação por lixiviado SRM 2709	Teor determinado de Cd	Recuperação por lixiviado SRM 2709
g	mL		mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%
0,25	6	EPA 3051 ^a	88,77	89	< LOQ	110
0,25	8	EPA 3051A	46,70	89	< LOQ	110
0,25	9	EPA 3051A	43,53	89	< LOQ	110
0,25	10	EPA 3051A	46,32	89	< LOQ	110
0,25	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂	EPA 3050B	86,54	89	< LOQ	110
0,50	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂	EPA 3050B	28,49	89	< LOQ	110

FONTE: Produção do próprio autor

¹ LOQ= 0,1 mg kg

Tabela 2- Leitura dos teores de Ni e Cd no AAnalyst 200 nos dois métodos de digestão e teores recuperados.

SRM 2709	HNO ₃	Método	Teor determinado de Ni	Recuperação por lixiviado SRM 2709	Teor determinado de Cd	Recuperação por lixiviado SRM 2709
g	mL		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
0,25	6	EPA 3051A	117,56	89	2,65	110
0,25	8	EPA 3051A	66,23	89	4,39	110
0,25	9	EPA 3051A	72,45	89	5,02	110
0,25	10	EPA 3051A	60,45	89	4,60	110
0,25	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂	EPA 3050B	16,57	89	5,82	110
0,50	7,5 HNO ₃ , 5 HCl, 0,75 H ₂ O ₂	EPA 3050B	12,68	89	3,81	110

FONTE: Produção do próprio autor

Em geral, as taxas de recuperação do Ni em ambos os métodos determinadas na amostra de referência (SRM 2709) utilizando-se 0,25 g de peso de solo e 6 mL de HNO₃ no método EPA 3051A, e 7,5 mL de HNO₃ concentrado, 0,75 mL de H₂O₂ a 30%, 5 mL de HCl, no método EPA 3050B, ficaram bastante próximos do valor certificado nas leituras feitas no EAA ContrAA 700 (Tabela 1).

Os teores de Ni, com determinações em espectrofotômetro de Absorção Atômica, de alta resolução e a atomização em ar acetileno, EAA (CONTRAA 700) variaram de 86,54 mg kg⁻¹ para o método EPA 3050B e 88,77 mg kg⁻¹ para o método EPA 3051A (Tabela 1), atestando a qualidade das análises, pois a amostra de referência SRM 2709 prevê uma recuperação por lixiviado de Ni de 89%. Os teores de Cd ficaram abaixo do Limite de Quantificação que é igual a 0,01 mg kg⁻¹ em ambos os métodos.

As determinações de teores de Ni em espectrofotômetro de Absorção Atômica, em chama e linha EAA (AANALYST 200) para o método EPA 3051A ficaram em 117,56 mg kg⁻¹, para 0,25 g de peso de solo e 6 mL de HNO₃. Estes resultados provavelmente devem-se a uma sobreposição de elementos, elevando o pico de Ni e extrapolando este teor para além do valor certificado, o mesmo ocorrendo para os teores de Cd. Para o método EPA 3050B os teores de Ni ficaram abaixo da amostra de referência SRM 2709 (Tabela 2).

No método EPA 3051A, a taxa de recuperação das quantidades de Ni presentes na amostra de referência SRM 2709, foi de 99%; com o aumento das quantidades de HNO₃ para 8, 9 e 10 mL, houve uma diluição inicial da amostra, ocasionando teores menores do que aqueles da amostra de referência (Tabela 1). Para o método EPA 3050B, com 0,25 g de peso de solo e 7,5 mL de HNO₃, 5 mL de HCl e 0,75 mL de H₂O₂ a taxa de recuperação foi de 87% (Tabela 1).

Santos (2011), trabalhando com solos do Mato Grosso e Rondônia, comparando métodos de digestão com a amostra SRM 2709 (NIST), no método EPA 3051A, conseguiu uma recuperação de teores de Ni de 70% e de Cd obteve uma recuperação de 104%.

Biondi (2011) obteve uma recuperação de teores de Ni da amostra SRM 2709 para o método EPA 3051A de 71% e de Cd de 78%.

Segundo Chen et al (1998), em estudos comparando quatro métodos EPAs de digestão, encontraram nos métodos EPA 3050 e EPA 3051 na amostra de referência SRM 2709 (NIST), para Cd 0,65 mg kg⁻¹ e 0,33 mg kg⁻¹ respectivamente. No método EPA 3050 determinaram

teores de Ni de 75,6 mg kg⁻¹, e no método EPA 3051 teores de Ni de 66,4 mg kg⁻¹.

De um modo geral, a recuperação de teores de Ni determinados da amostra SRM 2709 (NIST), em ambos os métodos, neste estudo, foram bastante próximas daquelas obtidas por outros autores. As recuperações para os teores de Cd não foram obtidas, provavelmente por seus teores serem muito baixos na ordem de ppb, e as leituras em ambos os aparelhos não serem eficientes para teores tão pequenos. Precisando de aparelhos que alcancem faixas menores de Limites de Quantificação, como o forno de grafite, por exemplo.

Considere-se também a maior praticidade das digestões no método EPA 3051A, por ser em forno de micro-ondas. O procedimento de digestão por ser conduzido em sistema fechado possui vantagens como a alta velocidade de decomposição, elevadas temperaturas que se mantem homogêneas em todas as amostras, elevada pressão que resulta na minimização das perdas dos analitos. Além disso, os tubos são feitos de materiais pouco reativos que não contaminam a amostra e o procedimento é mais rápido, com um tempo máximo de 40 minutos em todo o processo de digestão. Por sua vez, no método EPA 3050B, o processo de digestão é em sistema aberto, em bloco digestor, a temperatura não é homogênea em todas as amostras, pode haver perdas de analitos, além do maior tempo de digestão, em torno de seis horas em todo o processo.

Além das vantagens levantadas, o método EPA 3051A é amplamente utilizado nos Estados Unidos e por muitos órgãos ambientais do mundo, sendo, inclusive o recomendado na legislação brasileira pelo CONAMA.

2.7 CONCLUSÕES

As quantidades de 0,25 g peso de solo e 6 mL de ácido nítrico, no método EPA 3051A foram as que recuperaram maiores teores de Ni.

O método EPA 3051A recuperou teores de Ni mais próximos da amostra referência que o método EPA 3050B.

Leituras para teores de Cd procedidas no EAA ContrAA 700, não são recomendadas nestes solos, pois sua sensibilidade não é suficiente para determinar teores tão baixos desse elemento.

Leituras para teores de Cd procedidas no EAA AAnalyst 200, podem sobrepor o pico de elementos, superestimando seus teores além da amostra referência SRM 2709.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C.; FALCÃO, A.A. In: ANDRADE, J. C.; ABREU, M.F. (Ed). **Protocolos de Análises químicas**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2006. P. 121-158.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990. 339 p.
- 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**. The Science of the Total Environment vol 264, p. 127-139, 2001.
- BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; NETA, A.B.F.; RIBEIRO, M.R. **Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, Viçosa, v. 35, p. 1057-1066, 2011.
- CASARINI, D. C. P. **Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. In: **Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas**, 2, 2000, São Paulo. Anais. São Paulo: CETESB, 2000. 165p.
- 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, 304p (Tese de Doutorado) UFV, Viçosa.
- CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005. **Decisão da Diretoria nº 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo**. 4p.
- CHANDER, K.; HARTMANN, G.; JOERGENSEN, R. G.; KHAN, K. S.; LAMERSDORF, N. **Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources**. Archives of Agronomy and Soil Science Vol. 54, No. 4, p.413–422, 2008.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D. C.

Background concentrations of elements in soils of China. Water Air Soil Pollution, New York, v. 57-58, p. 699-712, 1991.

CHEN, M. & MA, L. Q. **Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils.**

Journal of Environmental Quality. V. 27, n° 6, p.1294-1300, 1998.

CHEN, M; MA, L.Q. **Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils.**

Soil. Sci. Soc. Am. J., vol. 65, p. 491-499, 2001.

CROCK, J.G.; SEVERSON, R.C.; GOUGH, L.P. **Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge, Water, Air, and Soil Pollution, Netherlands.** N. 3 e 4, 63: 253-271, 1992.

FADIGAS, F.S; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros.**

R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, v.10, n.3, p.699 705, 2006

JASSIE, L.B.; KINGSTON, H.M. **Introduction to microwave acid decomposition.** In KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. (Ed).

Introduction to Microwave Sample preparation: theory and practice. Washington: ACS: 1998. P. 1-6.

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709,

2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.;

MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. **Geoquímica de alguns solos brasileiros.** Pesq. And. CNPS, vol. 4, p. 1-14, 1997.

SANTOS, S.N. dos; **Valores de Referência de Metais Pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia.**

Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2011.

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.** Pesquisa em andamento EMBRAPA-CNPS, n.1, p.1-10, 1997. Disponível em <www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesquisaand_011997.pdf>. (Acessado em abril 2013)

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3050 – SW – 846, 2007.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>

3 CAPITULO II: TEORES NATURAIS DE NÍQUEL NOS SOLOS DE SANTA CATARINA.

3.1 RESUMO

No Brasil, ainda não foram regulamentados valores orientadores de referências de qualidade (VRQ) para avaliações de áreas contaminadas ou poluídas. Os VRQ são baseados nas avaliações dos teores naturais dos metais pesados nos solos, sem a influência antrópica. Existem somente valores de prevenção (VP), que são as concentrações limites de metal no solo que não interferem em sua capacidade de comprometer suas funções e valores de investigação (VI). Acima deles há riscos potenciais, diretos e indiretos, à saúde humana e demais organismos vivos. O objetivo deste trabalho foi determinar teores naturais de níquel, em solos sem contaminação antrópica do Estado de Santa Catarina. As amostras de solos foram coletadas em regiões de maior representatividade no Estado, na profundidade de 0 - 0,2 m, em perfis, com horizontes A e B, sendo num total de 51 perfis. As análises foram conduzidas no Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias da UDESC. O método utilizado para digestão das amostras, após ajustes metodológicos às especificações de uso do forno de micro-ondas, foi o EPA 3051A, o qual ajustou-se para a utilização de 0,25 g de solo em 6 mL de HNO₃ concentrado em tubos de digestões em forno de micro-ondas, sistema fechado por 40 minutos. As análises foram realizadas em duplicatas e a leitura dos teores de Ni, foram realizadas através de espectrofotometria de absorção atômica, ContrAA 700, fonte contínua com atomização por chama. Num primeiro momento avaliaram-se os teores de Ni derivados dos locais amostrais de Santa Catarina e os resultados obtidos demonstraram que o teor natural deste elemento não pode ser inferido diretamente do material de origem dos solos, porque os processos pedogenéticos influenciam nas concentrações deste elemento no solo. Em seguida foram avaliados os teores de Ni de diferentes perfis em cada local de amostragem. Observou-se que a maioria dos solos apresentou teores de Ni menores que noutras regiões do país, com litologia mais máfica, porque os teores deste elemento são mais diretamente relacionados aos minerais ferromagnesianos. Os teores médios encontrados nos solos catarinenses para Ni foram, em geral, inferiores aos reportados na literatura nacional, o que reflete a influência da natureza geoquímica dos materiais de origem predominantes no Estado e reafirma a necessidade da obtenção de

valores de referência para cada estado ou para cada tipo de solo, dependendo das características geológicas, geomorfológicas e pedológicas de cada local.

Palavras-chave: Valores de referência, Níquel, Solo natural.

3.2 ABSTRACT

In Brazil, have not yet been regulated guiding values of quality references (VRQ) for assessments of contaminated or polluted. The VRQ are based on evaluations of natural levels of heavy metals in soils without human influence. There are only preventive values (PV), which are the concentrations of metal in the soil limits that do not interfere in its ability to impair their functions and values research (VI). Above them there are potential risks, direct and indirect, to human health and other living organisms. The aim of this study was to determine natural levels of nickel in soils without anthropogenic contamination of the State of Santa Catarina. Soil samples were collected in areas most representative in the State, the depth from 0 to 0.2 m in profiles, with A and B horizons, with a total of 51 profiles. The analyzes were conducted at the Department of Lands and Natural Resources Science Center Agroveterinárias UDESC. The method used for digestion of the samples after adjusting methodological specifications for use of the microwave oven was EPA 3051A, which is set for using 0.25 g soil in 6 mL of concentrated HNO_3 tubes of digestion in microwave oven, closed system for 40 minutes. Analyses were performed in duplicate and the reading of the Ni content were performed using atomic absorption spectrophotometry, ContrAA 700, continuous source with flame atomization. At first evaluated the levels of Ni derived from local samples of Santa Catarina and the results showed that the natural content of this element can not be inferred directly from the parent material of the soil, because pedogenic processes influence the concentrations of this element in soil. Then we assessed the Ni content of the different profiles on each sampling site. It was observed that most of the soils showed lower Ni content than elsewhere in the country, with more mafic lithology, because the contents of this element are more directly related to the iron-magnesium minerals. The average levels found in soils of Santa Catarina for Ni were generally lower than those reported in the national literature, which reflects the influence of the nature of geochemical materials prevalent in the State of origin and reaffirms the need to obtain reference values for each state or for each

soil type, depending on the geological, geomorphological and soil from each site.

Keywords: Reference Values, Nickel, Natural Soil.

3.3 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico e o crescimento demográfico mundial, foram intensificadas as atividades industriais e agrícolas, o extrativismo mineral e a urbanização, causando aumento dos níveis de poluentes e contaminantes no ambiente, especialmente, no solo. Dentre estes poluentes, destacam-se os metais pesados, principalmente em virtude do potencial de contaminação dos solos e transferência ao homem pela absorção e transporte destes elementos nas plantas, causando com isso, riscos à segurança alimentar. Por esta razão, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar o controle da qualidade ambiental (CAIRES, 2009).

Os metais pesados formam um grupo de elementos com peculiaridades importantes e de ocorrência natural no ambiente, compondo minerais acessórios de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamentos diferenciados quanto a sua função nos sistemas biológicos, uma vez que, diversos metais possuem essencialidade comprovada para plantas (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn) e animais (Ni, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr III) e sem função biológica o (Pb, Cd e Cr IV).

Outra particularidade dos metais é o fato de não serem modificados ou degradados, como ocorre com os contaminantes orgânicos. Desta forma, mantendo-se a fonte contaminante, ocorre a acumulação progressiva e persistente do metal no solo. Muitos metais são empregados ou liberados em atividades industriais, agrícolas e de mineração, sendo posteriormente lançados no ambiente como resíduo destas atividades. Consequentemente, os teores destes metais em solos sujeitos à atividade antrópica são mais elevados que aqueles encontrados nos solos em condições naturais (CASARINI, 2000).

Em vista do exposto, o presente estudo teve por objetivo determinar os teores naturais de níquel nos solos mais representativos de Santa Catarina e relacioná-los à classe de solos, ao material de origem e ao local de amostragem.

3.4 METAIS PESADOS

O termo metal pesado é usado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais, que possuem número atômico maior que 20 ou massa específica maior que 5g cm^{-3} .

Os metais pesados podem ocorrer naturalmente no ambiente e refere-se a elementos metálicos com peso atômico maior que do Fe (55.8 mg kg^{-1}) ou densidade maior que 5.0 g cm^{-3} . Alguns elementos, no entanto, possuem peso atômico menor que o do Fe, como por exemplo, o Cr, ou não são metais e sim metalóides, como o As e o Se e ainda assim são referidos como metais pesados (PIERZINSKY, 2000).

Dentre os metais pesados encontram-se alguns considerados micronutrientes, como o Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e o Ni, entretanto, todos, em determinadas concentrações, são considerados potencialmente nocivos aos seres vivos. Alguns dos mais tóxicos são o Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, e o Co (COSTA et al., 2006).

Dentre os metais pesados, alguns são classificados como essenciais aos seres vivos por desempenharem funções biológicas importantes no metabolismo dos mesmos. Nas plantas desempenham importantes funções o Cu, o Fe, o Mn, o Zn e o Ni este último faz parte da fixação de nitrogênio, pois interfere na atividade e estrutura da urease (DUARTE; DELGADO; CAÇADOR, 2007). O Cr III é essencial, em pequenos teores, aos mamíferos, participando do metabolismo da glicose. Seu uso terapêutico é reconhecidamente eficiente no tratamento de algumas doenças cardiovasculares e da depressão em humanos (ALLOWAY, 1990). Com exceção de B e do Cl todos os elementos além de micronutrientes são metais pesados, entretanto, todos em determinadas concentrações, são considerados potencialmente nocivos aos seres vivos (COSTA et al., 2007), causando-lhes toxicidade e possuindo ação carcinogênica, teratogênica e efeitos deletérios a diversas funções do metabolismo, inclusive da espécie humana (ALLOWAY, 1995).

A distribuição de metais pesados nos solos, em condições naturais, ocorre de forma aleatória, mas generalizada, em toda área. Entretanto, as atividades antrópicas podem adicionar materiais que contêm esses elementos aos solos, os quais podem atingir concentrações muito elevadas, comprometendo a qualidade dos ecossistemas (DAVIES e WIXSON, 1987; CHEN et al., 1991; HOLMGREN et al., 1993). As mudanças provocadas no solo levam à alteração da sua qualidade, pois este atua frequentemente como um filtro, tendo a

capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas (CETESB, 2005). No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo em virtude do efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e da deposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (ADRIANO, 2001; CAMARGO et al, 2001; SILVEIRA, 2002).

Outra particularidade dos metais é o fato de não serem modificados ou degradados, como ocorre com os contaminantes orgânicos. Sendo assim, mantendo-se a fonte contaminante ou poluente, ocasiona acumulação progressiva e persistente do metal no solo. Deste modo, estima-se tempos de residência de metais em solos tão altos quanto 380 anos para Cd e 3000 anos para Pb, enquanto a permanência desses elementos é estimada em até 1100 e 5900 anos (ALLOWAY,1990).

Os termos contaminação e poluição são utilizados de forma indiscriminada, no entanto, existem diferenças entre ambos. A contaminação ocorre quando concentrações de determinada espécie química encontram-se acima do esperado em condições naturais e poluição é quando concentrações de determinado contaminante chegam a afetar os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo a funcionalidade e sustentabilidade deste (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000).

Os metais pesados fazem parte das atividades cotidianas das pessoas e muitos deles entram no ambiente urbano como subprodutos de atividades antrópicas, sejam elas de caráter primário, industriais ou comerciais, esta última típica de cidades em desenvolvimento, e também potencial fornecedora de poluentes (MARTINEZ, 2010).

Por isso, faz-se necessário o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas ou poluídas, o conhecimento dos teores naturais dos metais e de sua variabilidade em solos, ou seja, do teor natural (valores de referência) destes elementos em solos sem atividade antrópica (BAIZE e STERCKEMAN, 2001).

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre, e sua concentração média em rochas ígneas é da ordem de 80 mg kg^{-1} ou 80 g.ton^{-1} . As mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto de níquel (McGRATH e SMITH, 1990).

Na forma metálica, apresenta-se na cor prateada e tem várias propriedades interessantes na combinação com outros metais, formando

ligas metálicas, principalmente ferro, cobre, cromo e zinco, sendo tais ligas aplicadas em diversas atividades industriais. Também é possível encontrar esse elemento combinado com cloro, enxofre e oxigênio. Sob a forma de íon, pode ser encontrado com número de oxidação variando de -1 a +4, sendo o cátion +2 o seu estado mais comum (DENKHAUS e SALNIKOW, 2002).

Usos importantes de níquel na galvanoplastia, fabricação de baterias juntamente com o cádmio (baterias de Ni-Cd), componentes eletrônicos, produtos de petróleo, pigmentos (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984), catalisador de reações químicas, matéria prima de baterias recarregáveis. Ligas com níquel, tais como aço inox são usadas na produção de ferramentas, maquinários, armamentos, em moedas, jóias e próteses médicas (GARRETT, 2000).

As principais fontes de contaminação do meio ambiente por níquel incluem a extração, produção e processamento de níquel e de seus produtos, reciclagem de materiais contendo esse metal e despejo inadequado de rejeitos (ATSDR, 2005).

A concentração de Ni no solo varia em função da rocha de origem e da intensidade das atividades antrópicas, e em solos de todo o mundo a média é de 20-40 mg kg⁻¹. Em solos oriundos de serpentina, contudo, os valores variam de 100 a 7000 mg kg⁻¹ (ADRIANO, 1986).

Aplicação de resíduos e de certos fertilizantes fosfatados também pode ser uma fonte importante de Ni para o solo. A solubilidade do Ni no solo geralmente é inversamente relacionada ao pH do solo. A sorção do Ni em óxidos de Fe e Mn é especialmente dependente do pH, provavelmente porque a forma NiOH⁺ é preferencialmente sorvida e também porque a carga de superfície dos sorventes é afetada pelo pH (KABATA-PENDIAS, 2011).

3.5 MATERIAL E MÉTODOS

O Estado de Santa Catarina possui uma área territorial de 95.913 km², correspondente a 16,61% da Região Sul e 1,11% da área total do Brasil, o clima é subtropical úmido e o relevo com 77% de seu território acima de 300 m de altitude e 52% acima de 600 m, Santa

Catarina figura entre os estados brasileiros de mais forte relevo (IBGE, 2010).

Em virtude do grande número de unidades litoestratigráficas, a referência adotada pela EMBRAPA (2004) para o levantamento de solos é o mapa geológico do Estado de Santa Catarina (1:500.000) elaborado pelo 11º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 1986).

Os solos foram selecionados pela representatividade e distribuição dentro do Estado de Santa Catarina, buscando compor um conjunto heterogêneo quanto aos atributos químicos, físicos e mineralógicos e em áreas de sistema nativo. Apresentados no Quadro 2 a seguir:

Quadro 2 – Grupos de amostragem, perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no Estado.

Grupos	Perfil	Classe de Solo	Litologia	Localização
RCC	P1	Nitossolo	Basalto	Painel
	P2	Nitossolo	Basalto	Lebon Regis
	P3	Nitossolo	Andesito	Água Doce
	P4	Nitossolo	Riodacito	Ponte Serrada
	P5	Latossolo	Basalto	Campos Novos
SDV	P6	Chernossolo	Olivina	Lages
	P7	Cambissolo	Fonolito	Lages
	P8	Cambissolo	Riodacito	Lages
	P9	Cambissolo	Basalto	Lages
SSE	P10	Argissolo	Argilitos e	Alfredo Wagner
	P11	Argissolo	Granito	Rancho Queimado
	P12	Cambissolo	Basalto	Bom Jardim da Serra
SPS	P13	Argissolo	Siltito e Arenito	Içara
	P14	Argissolo	Arenito e Siltito	Lauro Müller
SCR	P15	Cambissolo	Riodacito	Lages
	P16	Cambissolo	Riodacito	Lages
	P17	Cambissolo	Riodacito	Lages
	P18	Nitossolo	Basalto	Lages

Continuação

Quadro 2- Grupos de amostragem, perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no Estado.

Grupos	Perfil	Classe de Solo	Litologia	Localização
	P19	Nitossolo	Basalto	Lages
	P20	Cambissolo	Riodacito	Lages
	P21	Cambissolo	Riodacito	Lages
	P22	Argissolo	Migmatito	Águas Mornas
	P23	Argissolo	Migmatito	São Bonifácio
	P24	Neossolo	Granito	Sangão
SSL	P25	Cambissolo	Granito	São Sebastião
	P26	Argissolo	Granito	São Gabriel
	P27	Argissolo	Siltito e Arenito	Içara
	P28	Argissolo	Arenito e Siltito	Lauro Muller
	P29	Latossolo	Basalto	Faxinal dos Guedes
	P30	Latossolo	Basalto	Campos Novos
LAT	P31	Latossolo	Basalto	Curitibanos
	P32	Argissolo	Siltito e Arenito	Içara
	P33	Argissolo	Horblendito	Pomerode
	P34	Argissolo	Granulito	Luis Alves
SVI	P35	Argissolo	Micaxisto	Botuverá
	P36	Argissolo	Metaarenito	Gaspar
	P37	Argissolo	Granulito máfico	Blumenau
SSC	P38	Cambissolo	Siltito	Otacílio Costa
	P39	Cambissolo	Basalto	Descanso
	P40	Chernossolo	Basalto	Descanso
	P41	Chernossolo	Basalto	Descanso
SEB	P42	Nitossolo	Basalto	Descanso
	P43	Nitossolo	Basalto	Ipira
	P44	Chernossolo	Basalto	Ipira
	P45	Argissolo	Basalto	Ipira
	P46	Nitossolo	Riodacito	Luzerna
	P47	Nitossolo	Riodacito	Luzerna
	P48	Nitossolo	Basalto	Luzerna

Conclusão

Quadro 2- Grupos de amostragem, perfis amostrados em Santa Catarina, classes pedológicas, material de origem e localização no Estado.

Grupos	Perfil	Classe de Solo	Litologia	Localização
	P49	Cambissolo	Basalto	Luzerna
	P50	Nitossolo	Basalto	Luzerna
	P51	N. Classificado	Basalto	Erval Velho

FONTE: Produção do próprio autor.

RCC - VIII RCC - Reunião Nacional de Correlação e Classificação de Solos (Santa Catarina), SDV - Solos Domo Vulcânico, SSE - Solos com Horizonte Subsuperficial Escuro, SPS - Solos Ponto Sul, SCR - Solos Coxilha Rica, SSL - Solos Serra Leste, LAT - Latossolos, SVI - Solos Vale do Itajaí, SSC - Solos Serra Catarinense, SEB - Solos Encostas Basálticas.

A maior parte da área do Estado é ocupada por rochas básicas e intermediárias, onde há riqueza em metais pesados encontrados nos solos originários desses materiais geológicos (HUGEN, 2010).

O tempo da amostragem desse estudo é considerado como sendo o tempo zero para fins de monitoramento, pois qualquer incremento ao teor total do elemento após a determinação da concentração de base será antropogênico e não litogênico ou pedogenético.

Os solos selecionados nesse estudo são predominantemente de origem ígnea extrusiva, sendo 38% formados de basalto e 17% de riolacito do Cretáceo, 6% de ígneas ultrabásicas, 3% de sedimentos Quaternários, 12% de rochas sedimentares, 10% de rochas metamórficas, 6% de granito e 8% derivados de outros materiais.

As análises foram realizadas em perfis modais das classes mais representativas para cada região do Estado de Santa Catarina, na sua maioria Argissolos, Nitossolos e Cambissolos.

Utilizaram-se 102 amostras, considerando horizontes A e B de 51 perfis modais, previamente descritos e coletados por Almeida; Torrent; Barrón (2003); Paes Sobrinho (2005); Corrêa (2004); Embrapa (2004); VIII RCC (2008); Almeida; Cararo; Uberti (2009); Bringhenti (2010); Ferreira (2010); Teske (2010), Hugen (2010), Costa, (2012). A variável dependente analisada neste estudo consiste nos teores de Ní dos diferentes solos. A caracterização quanto ao teor de carbono orgânico, acidez ativa (pH em água), valor T, bem como as análises

granulométricas (conteúdos de areia, silte e argila) foram obtidos dos autores que coletaram e descreveram os perfis destes solos.

As classes de solos e o número de perfis coletados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Classes de solos e número de perfis representados pelas amostras.

Solos¹	Número de perfis
Argissolo	16
Cambissolo	13
Chernossolo	4
Latossolo	4
Neossolo	1
Nitossolo	12
Não Classificados	1

FONTE: 1 Classificação do 1º Nível categórico – Ordens segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo /Embrapa,(HUGEN, 2010).

As amostras, após secas ao ar, foram moídas e passadas em peneiras de aço inoxidável com abertura de 2 mm. Após bem homogeneizadas, foi tomada uma amostra de 5 g, macerada em almofariz de ágata até pó fino e tamisada em peneira de 0,106 mm de abertura (ABNT 140), com malha de aço inoxidável, para se evitar contaminação.

Considerando os resultados observados nos testes de metodologia, as digestões das amostras de solo foram conduzidas com o uso do método EPA 3051A (USEPA, 2007). Para este procedimento, pesaram-se, em balança de precisão, amostras de 0,25 g de solo. Transferiu-se para tubos de teflon para digestão, onde foram adicionados seis mL de HNO₃ (65%) concentrado, mantendo-as em sistema fechado forno micro-ondas (Multiwave 3000). Este aparelho tem capacidade de 48 tubos de digestão por bateria.

Foram montadas baterias de 32 amostras por digestão, para maior controle do processo. Foram utilizadas oito baterias, acondicionadas no forno de micro-ondas, por 5 min e 30 seg., na rampa de aquecimento, mantendo-se esta temperatura por mais 4 min. 30 seg.

O tempo total do procedimento de digestão foi de 40 minutos, sendo 10 minutos para digestão e 30 minutos para o resfriamento das amostras. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas em papel de filtro lento e transferidas para tubos falcon de 50 mL. As diluições das mesmas foram feitas somente no momento da leitura. As digestões foram realizadas em duplicata e as leituras dos teores de Ni foram feitas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica, em chama, EAA-CONTRAA 700 (Analytik-Jena).

O controle de qualidade da análise, em cada bateria de digestão, foi realizado utilizando duas amostras de solo coletadas no Centro de Ciências Agroveterinárias (UDESC/CAV) classificadas como CAMBISSOLO HÁPLICO Alumínico léptico, pertencentes ao Horizonte A. Este solo tem valores conhecidos dos metais e serviu como referência nas digestões, além da presença de duas provas em branco, em cada bateria. O solo certificado utilizado também como controle foi o SRM 2709 San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations), certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST).

O controle (SRM 2709) foi introduzido a cada três baterias de digestão. Todas as soluções foram preparadas com o uso de água ultrapura (Sistema Millipore), inclusive as curvas de calibração. Os resultados foram submetidos a análise de variância de acordo com o delineamento inteiramente casualizado com duas repetições. Também foi utilizado o teste de Scott- Knott para se fazerem as comparações entre os locais e os perfis nos diferentes locais. Em todos os testes foi adotado o nível mínimo de significância de 5%. As análises foram realizadas com o uso dos programas SAS® (Statistical Analysis System, 2003) e também se utilizando o software R (R Development Core Team, 2012).

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 Teores naturais de níquel nos solos de Santa Catarina.

Os teores de níquel para os diferentes locais amostrados são apresentados na Tabela 2. Verifica-se que os teores médios variaram de 5,10 mg kg⁻¹ nos solos originários do ponto sul a 11,22 mg kg⁻¹

naqueles do domo vulcânico (SDV), com uma amplitude percentual de 120% (Tabela 4).

Tabela 4- Teores de Ni nos solos derivados dos locais amostrais do Estado de Santa Catarina.

Grupos de solo	Teores Médio de Ni ----mg kg ⁻¹ ----	Grupos ¹
SDV	11,22	A
SSC	10,68	A
RCC	10,06	A
SEB	9,59	A
LAT	7,76	B
SSE	6,96	B
SSL	6,27	B
SCR	6,21	B
SVI	5,62	B
SPS	5,10	B

¹Letras iguais categorizam o mesmo grupo de acordo com o teste de Scott-Knott (P>0,05).

SDV - Solos Domo Vulcânico, SSC - Solos Serra Catarinense, RCC - Reunião Nacional de Correlação e Classificação de Solos de Santa Catarina, SEB - Solos Encostas Basálticas, LAT - Latossolos, SSE - Solos com Horizonte Subsuperficial Escuro, SSL - Solos Serra Leste, SCR - Solos Coxilha Rica, SVI - Solos Vale do Itajaí, SPS - Solos Ponto Sul.

Verifica-se (Tabela 4) que houve a formação de dois grupos. O primeiro composto pelos solos do domo vulcânico (SDV), solos da serra catarinense (SSC), solos reunidos de acordo com a Reunião Nacional de Correlação e Classificação de Solos de Santa Catarina (RCC) e solos de encostas basálticas (SEB). Este grupo compõe classes de solos predominantemente de Nitossolos, Chernossolos e Cambissolos, os quais são solos mais jovens e menos intemperizados, conservando teores maiores de Ni nos seus perfis. O material de origem predominante destas classes é o basalto naturalmente rico em metais pesados (ALLOWAY, 1995; ROSS, 1994; OLIVEIRA et al., 1998; VALADARES, 1975).

No segundo grupo estão os Latossolos (LAT), solos com horizonte subsuperficial escuro (SSE), solos serra leste (SSL), solos coxilha rica (SCR), solos vale do Itajaí e solos ponto sul (SPS).

Campos et al. (2003), trabalhando com 19 latossolos brasileiros encontraram, em média, teores de Ni de 18 mg kg⁻¹; CETESB (2005), obtiveram, para solos de São Paulo, teores de Ni de 30 mg kg⁻¹.

Portanto, os teores médios de Ni de 7,95 mg kg⁻¹ para solos de Santa Catarina ficaram abaixo da média nacional. Os teores médios de Ni, encontrados para Santa Catarina, também ficaram abaixo dos reportados na literatura internacional para os solos da Irlanda, teores médios de Ni de 13,5 mg kg⁻¹ (GUILHERME et al., 2005) solos da China, teores de Ni de 23,4 mg kg⁻¹ (CHEN et al., 1991) e da Holanda, teores de Ni de 35 mg kg⁻¹ (CROMMENTUIJN et al., 2000).

O fato de um Latossolo (RCC) estar presente no primeiro grupo (com maiores teores de Ni), tabela 4, pode ser devido ao local ser ocupado por floresta ombrófila mista, o que torna o ambiente menos suscetível à ação dos fatores climáticos que favorecem ao intemperismo (BIONDI et al, 2011). Por sua vez a presença de um Neossolo no grupo dois, provavelmente deve estar relacionada ao seu material de origem, o granito que é uma rocha pobre em metais pesados (ALLOWAY, 1990)

As classes de solos predominantes no grupo dois são constituídas por solos mais velhos e mais intemperizados, com um processo de lixiviação mais intenso o que resulta na diminuição dos teores de Ni. Segundo Caires (2009), solos altamente intemperizados ou formados de material de origem que passou por vários ciclos pedogenéticos poderão apresentar em geral, menores teores de metais pesados. Ressalta-se que no material de origem destas classes de solos, predominam siltitos, argilitos, granitos, migmatitos, horblenditos, granulitos máfico, micaxistos, metaarenitos, que possuem baixos teores de metais.

Devido às altas precipitações pluviais no Estado de Santa Catarina, o intemperismo é intenso, principalmente em Latossolos e Argissolos, que são profundos ou muito profundos. Essa característica favorece ao grande armazenamento de água nesses solos e torna os sistemas onde ocorrem bastante instáveis durante os episódios de grandes precipitações pluviais, assim como favorece o processo de lixiviação (ERNANI e ALMEIDA, 1996). Resultando assim, na formação de solos mais ácidos e possivelmente com menores teores de Ni. Outra causa para a baixa ocorrência de Ni nesses solos pode ser ocasionada pela mobilidade desse metal no solo que ocorre principalmente na fração residual, em mais de 50% do seu conteúdo total em solo arenoso (ZHANG et al. 2002; KABATA-PENDIAS, 2011). A comparação entre os perfis dos solos pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5- Teores de Ni para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada grupo amostral.

G.A ¹	Perfil	Classe ²	Material de Origem	Teor médio de Ni mg kg ⁻¹	Grupo ³	
RCC	P1	Nitossolo	Basalto	18,17	A	
	P2	Nitossolo	Basalto	11,90	A	
	P4	Nitossolo	Riodacito	9,91	A	
	P3	Nitossolo	Andesito basalto	9,55	A	
	P5	Latossolo	Basalto	4,82	B	
SDV	P7	Cambissolo	Fonolito Porfírico	25,75	A	
	P6	Chernossolo	Olivina Melilitito	12,06	A	
	P8	Cambissolo	Riodacito	8,25	A	
	P9	Cambissolo	Basalto	5,89	B	
SSE	P10	Argissolo	Argilito e Siltitos	10,17	A	
	P12	Cambissolo	Basalto	8,15	A	
	P11	Argissolo	Granito e Granulito	3,61	B	
SPS	P14	Argissolo	Arenito e Siltito	5,15	B	
	P13	Argissolo	Siltito e Arenito	5,04	B	
SCR	P17	Cambissolo	Riodacito	11,98	A	
	P18	Nitossolo	Basalto	9,31	A	
	P16	Cambissolo	Riodacito	6,71	B	
	P15	Cambissolo	Riodacito	5,13	B	
	P19	Nitossolo	Basalto	5,03	B	
	P21	Cambissolo	Riodacito	4,27	B	
	P20	Cambissolo	Riodacito	4,02	B	
SSL	P28	Argissolo	Arenito e Siltito	9,20	A	
	P27	Argissolo	Siltito e Arenito	7,65	A	
	P25	Cambissolo	Granito	6,21	B	
	P23	Argissolo	Migmatito	6,01	B	
	P24	Neossolo	Granito	5,09	B	
	P26	Argissolo	Granito	5,07	B	
P22	Argissolo	Migmatito	4,95	B		
LAT	P32	Argissolo	Siltito e Arenito	11,77	A	
	P29	Latossolo	Basalto	8,32	A	
	P31	Latossolo	Basalto	7,92	A	
	P30	Latossolo	Basalto	4,56	B	
SVI	P33	Argissolo	Horblendito	12,58	A	
	P37	Argissolo	Granulito máfico	7,06	B	
	P34	Argissolo	Granulito máfico	4,81	B	
	P36	Argissolo	Metaarenito	3,82	B	
	P35	Argissolo	Micaxisto	3,14	B	
SSC	P38	Cambissolo	Siltito	10,68	A	
	P43	Nitossolo	Basalto	22,74	A	
	P42	Nitossolo	Basalto	18,80	A	
	P39	Cambissolo	Basalto	14,12	A	
	P44	Chernossolo	Basalto	13,92	A	
	P51	N.Classificado	Basalto	12,71	A	
	SEB	P40	Chernossolo	Basalto	10,67	A
		P41	Chernossolo	Basalto	10,46	A
		P48	Nitossolo	Basalto	9,72	A
P49		Cambissolo	Basalto	8,90	A	

Continuação

Tabela 5- Teores de Ni para solos do Estado de Santa Catarina nos diferentes perfis em cada grupo amostral.

G.A ¹	Perfil	Classe ²	Material de Origem	Teor médio de Ni mg kg ⁻¹	Grupo ³
	P47	Nitossolo	Riodacito	5,75	B
	P46	Nitossolo	Riodacito	5,65	B
	P50	Nitossolo	Basalto	5,10	B
	P45	Argissolo	Basalto	2,73	B

¹G.P = Grupo Amostral;

²Classificação do 1º Nível categórico – Ordens, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (Embrapa, 2006);

³Letras iguais categorizam o mesmo grupo de perfis dentro de cada local de amostra de acordo com o teste de Scott-Knott (P>0,05).

Quando comparado os efeitos entre perfis, destaca-se o perfil sete (Cambissolo) com o maior teor médio de Ni de 25,75 mg kg⁻¹, o qual tem como material de origem um fonolito porfirítico. O teor alto de Ni nesse solo deve-se ao seu material de origem derivado de rochas ultrabásicas, nas quais os teores médios podem variar de 1400 mg kg⁻¹ a 2000 mg kg⁻¹ de Ni (KABATA PENDIAS, 2011). O perfil 45 (Argissolo), cujo material de origem é o basalto, foi o que apresentou o menor teor médio de Ni de 2,73 mg kg⁻¹.

Os perfis que constituíram o grupo em A (tabela 5), são na sua maioria Nitossolos e Cambissolos, e o material de origem de rochas ígneas extrusivas, como o basalto. Por outro lado, os perfis que formaram o grupo em B, foram na sua maioria Argissolos, cujo material de origem é derivado de rochas ígneas intrusivas (granitos e granulitos), sedimentares (siltitos e arenitos) e metamórficas (migmatitos e micaxistos).

A maioria dos solos do grupo A derivam de basalto, assim, segundo, Alloway (1990) as rochas ígneas máficas como o basalto, que apresentam maiores quantidades de ferro e magnésio, possuem maiores teores de metais, em especial o Ni, que as rochas ígneas intrusivas, sedimentares e metamórficas. A origem do magma é o que determina, por exemplo, as diferentes concentrações de SiO₂ entre o basalto (< 52%), riodacito (66-52%) e o granito (>66%) e o predomínio de minerais máficos na rocha ígnea basalto. Essas diferenças entre as rochas ígneas, aliada, dentro de certos limites ao grau de intemperismo e a intensidade da lixiviação resultam nos teores de metais encontrados em ambientes naturais (McBRIDE, 1994).

Alguns autores observaram que o teor de metais também varia entre solos pertencentes a uma mesma classe, ou entre solos de classes diferentes, em função das variações na variabilidade espacial dos solos (AMARAL SOBRINHO, 1992; RAMALHO et al., 2000; PAYE, 2008), o que pode explicar as variações de teores médios de Ni entre perfis de classes de solos iguais e mesmo material de origem (tabela 5).

Kabata-Pendias e Pendias (2001), afirmam que o conteúdo de Ni no solo depende do material de origem, na qual se esperam maiores teores em rochas basálticas, variando de $2,53 \text{ mg kg}^{-1}$ a $22,74 \text{ mg kg}^{-1}$. Os teores no riodacito, que também é uma rocha vulcânica extrusiva, variam de $4,02 \text{ mg kg}^{-1}$ a $11,98 \text{ mg kg}^{-1}$, mais baixos, portanto, possivelmente por essa rocha apresentar material de origem de basalto (tabela 5). As concentrações de teores de Ni diminuem com o aumento da cor da rocha, em torno de $5\text{-}20 \text{ mg kg}^{-1}$ em granitos. Por sua vez, rochas sedimentares contêm Ni num intervalo de 5 a 90 mg kg^{-1} (KABATA PENDIAS, 2011)

3.7 CONCLUSÕES

Os teores de Ni variam de acordo com as classes de solo, classes de solos mais intemperizadas possuem menores teores de Ni que classes de solos mais jovens.

O material de origem de basalto tende a ter maiores teores de Ni nos solos estudados.

Os perfis com material de origem de fonolito porfiritico e basalto são os possuem maiores teores de Ni.

REFERÊNCIAS

- ACCIOLY A. M. A. & SIQUEIRA, J. O. **Contaminação química e biorremediação do solo**. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. A.; SCHAEFER, C. E. G. R. (eds). *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 299 – 315, 2000.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 533p.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals**. 2. Ed. New York; Springer, 2001. 867 p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990. 339 p.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. London: Blackie academic & professional, 1995. 368 p.
- ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. **Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfato em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil**. R. Bras. Ci. Solo, 27:985-1002, 2003.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. **Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos**. R. Bras. Ci. Solo, 16: 271-276, 1992.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), **Toxicological profile for lead**. 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**. The Science of the Total Environment vol 264, p. 127-139, 2001.
- BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A.; NETA, A.B.F.; RIBEIRO, M.R. **Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de**

Pernambuco. Revista Brasileira de Ciências do Solo, Viçosa, v. 35, p. 1057-1066, 2011.

BIZARRO, V.G.; MEURER, E.J.; TATSCH, F.R.P. **Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil.** Ciência Rural, Santa Maria, v.38, p. 247-250, 2008.

BOON, D.Y.; SOLTANPOUR, P.N. **Lead, cadmium, and zinc contamination of aspen garden soils and vegetation.** Journal of Environmental Quality. Madison, v.21, p. 82-86, 1992.

BRINGHENTI, I. **Mineralogia e gênese dos solos das serras litorâneas do norte Catarinense.** Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. 111p.

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, 304p (Tese de Doutorado) UFV, Viçosa.

CAMARGO, O.A; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. **Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos.** In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.a. de (Ed). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. Cap. 5, p. 89-124.

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M. & 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 nº 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo.** 4p.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D. C. **Background concentrations of elements in soils of China.** Water Air Soil Pollution, New York, v. 57-58, p. 699-712, 1991.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi>
Acesso em: Jan. 2013.

CORRÊA, J. **Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2004. 92p.

COSTA, A. **Retenção e disponibilidade de água em solos de Santa Catarina: avaliação e geração de funções de pedotransferência**. Tese (Doutorado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages, SC: UDESC 2012. 423 f.

COSTA, C.N.; MEURER, E.J; BISSANI, C.A; TEDESCO, M.J. **Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos**. Ciência Rural, Santa maria, v.37, p. 1323-1328, 2007.

CROMMENTUIJN, T., SIJM, D., de BRUIJN, J., VAN DEN HOOP, M., VANLEEUWEN, K., VAN DE PLASSCHE, E. **Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations**. Journal Environmental Management, v. 60, p. 121-143, 2000.

DAVIES, B.E. & WIXSON, B.G. **Use of factor analyses to differentiate pollutants from other trace metal in surface soil of the mineralized area of Madison country, Missouri, USA**. Water Air Soil Poll. 33:339-348. 1987.

DENKHAUS, E., K. SALNIKOW, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, Critical Reviews in Oncology/Hematology, 2002, Volume 42(1), Pages 35-56.

DNPM – 11º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral. **Mapa geológico do Estado de Santa Catarina**. AWDZIEJ, J.; PORCHER, C.A.; SILVA, L.C. da. Florianópolis: DNPM/CRM-SECTME/SC, 1986. Mapa color. 90 cm x 120 cm. Escala 1:500.000.

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. **The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation**, in Halimione portulacoides. Technical Note. Chemosphere, 10.1016, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Solos do Estado de Santa Catarina**. Boletim técnico N. 46. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2004. 745p.

ERNANI, P.R.; ALMEIDA, J.A. **Comparação de métodos analíticos dos solos do estado de Santa Catarina para avaliar a necessidade de calcário**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.10, p.143-150, 1986.

FADIGAS, F.S; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros**. R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, v.10, n.3, p.699-705, 2006.

FERREIRA, É.R.N.C. **Caracterização física e química de solos desenvolvidos de rochas alcalinas e ultrabásicas do Domo de Lages, SC**. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. (dados não publicados)

GARRETT, R.G. **Natural sources of metals to the environment**. Hum. Ecol. Risk Assess. 2000. 6:945-963

GUILHERME, L.R.G., MARQUES, J.J., PIERANGELI, M.A.P., ZULIANE, D.Q., CAMPOS, M.L., MARCHI, G. **Elementos traços em solos e sistemas aquáticos**. Tópicos em Ciências do Solo, 4:345-390, 2005.

GOUGH, L.P.; SEVERSON, R.C. & JACKSON, L.L. **Baseline element concentrations in soils and plants, Bull Island, Cape Romain National Wild Life Refuge, South Carolina, USA**. Water Air Soil Poll. 74: 1-17. 1994.

HOLMEGREN, G.S.; MEYER, M.W.; CHENEY, R.L. & DANIELS, R.B. **Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America**. J. Environ. Qual., 22:335-348. 1993.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de Santa Catarina.** Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2010. 70 f.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human.** Springer-Verlag, Berlin, 2007, 549 p.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants** – 4ª ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. 315p.

NIST-National Institute of Standards and Technology. **Standard Reference Materials** -SRM 2709, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.

MARTINEZ, L.L.G. **Distribuição de poluição difusa por sedimentos urbanos em áreas impermeáveis em Porto Alegre.** 2010. 95f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils.** New York, Oxford, 1994. 406p.

McGRATH, S.P.; SMITH, S.N. 1990. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils.** New York: John Wiley, p. 125-150, 1990.

MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy Metals in Natural Waters.** New York, Springer-Verlag, p. 328, 1984.

MORTVEDT, J.J.; GIODANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture.** Madison: SSSA, 1972. p. 593-636.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M.; CRUZ, C. D. **Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem.** Revista Ceres, Viçosa, v.45, n.260, p.359-371, 1998.

OLSEN, S.R. Micronutrients Interactions. In: MORTVEDT, J.J.; GIODANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture.** Madison: SSSA, 1972. p. 243- 264.

PAES SOBRINHO, J.B. **Mineralogia da fração argila de solos das Serras do Leste Catarinense**. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages: UDESC, 2005

PAYE, H.S. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 2008.

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. **Geoquímica de alguns solos brasileiros**. Pesq. And. CNPS, vol. 4, p. 1-14, 1997.

POVINELLI, J. **Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias. São Carlos, 1987**. Tese (Livre Docência em Engenharia/Hidráulica e Saneamento) -Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

RAMALHO, Jair F. G. P. SOBRINHO, Nelson M. B. A.; e VELLOSO, Ary Carlos X.. (2000). “**Contaminação da Microbacia do Caetés com Metais Pesados pelo Uso de Agroquímicos**”. Pesquisa Agropecuária Brasileira. V.35, n.7. pp. 1289-1303.

R Development Core Team (2012). **R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria**. ISBN 3 -900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 469p.

SAS Institute Inc® 2003. **SAS Ver. 9.1 . 3. SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA**. Lic. UDESC.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólidos**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002. 166 f.

SOARES, M.R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos dos estado de São Paulo. Piracicaba.** Tese (doutorado) em solos e nutrição de plantas. Escola Superior de agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004, 202f.

SPOSITO, G. **The Chemistry of soils.** 2. Ed. Oxford: Oxford University Press, 2008. 330p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils** – Method 3050 – SW – 846, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils** – Method 3050 – SW – 846, 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>

USDA- United States Department of Agriculture. Disponível em: <<http://www.soils.usda.gov/technical/handbook/contents/part630.html>> (Acessado em Mar. 2013)

VALADARES, J. M. A. S.; CATANI, R. A. **Zinco em solos do Estado de São Paulo:** Zinco total. Bragantia, Campinas, v.34, p.134-139, 1975.

VÁZQUEZ, F. M.; ANTA, R. C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza em suelos de Galicia. Ed: Xunta de Galicia, 2009. 229 p. ZHAO, F.J.; MCGRANT, S.P.; MERRINGTON. **Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment.** Environmental Pollution, Barking, v. 148, p. 221-229, 2007.

ZHANG, X.P.; DENG, W.; YANG, X.M. **The Background Concentrations of 13 Soil Trace Elements and Their Relation Ships to Parent Materials and Vegetation in Xizang (Tibet), China.** Journal of Asian Sciences, v. 21, p. 167-174, 2002.

VIII RCC - REUNIÃO NACIONAL DE CORRELAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS (SANTA CATARINA). Novembro de 2008. 199 p.