

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS PRÓXIMOS À RODOVIA FERNÃO DIAS, PARQUE ESTADUAL DA CANTAREIRA, SP*

Maria Isabel VALLILO**
Elisabeth de OLIVEIRA***

RESUMO

Com o objetivo de caracterizar físico-quimicamente e avaliar possível contaminação por elementos inorgânicos em solos sob influência da duplicação da rodovia Fernão Dias, Parque Estadual da Cantareira, SP, amostras coletadas em 11 pontos diferentes nos horizontes A (0-20 cm) e B (20-40 cm), foram submetidas à digestão ácida (HNO₃ conc.) assistida por radiação de microondas em sistema fechado. As concentrações parciais dos metais analisados (18) foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio indutivo (ICP-OES). Observou-se grande variabilidade nos teores dos elementos, sendo que as maiores concentrações foram encontradas para Ca, Mg, Al, Fe, Zn e Ba. O solo, com altos teores de argila (64%) e de areia (22%), apresentou íons de Cu²⁺ e Ni²⁺, acima dos limites estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, implicando em uma possível fitotoxicidade. Um dos solos mostrou-se menos ácido (pH = 5,7) e com maior teor de silte (21%), em comparação com os demais, influenciando na retenção dos elementos K, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, Zn e Ba.

Palavras-chave: solo; elementos inorgânicos; digestão ácida; ICP-OES; Parque Estadual da Cantareira.

1 INTRODUÇÃO

O Parque Estadual da Cantareira constitui-se em uma das maiores áreas de mata tropical situada dentro de uma metrópole, a cidade de São Paulo. Ocupa uma área de 7.900 hectares, abrangendo trechos dos municípios de Guarulhos, Caieiras e Mairiporã e é enriquecida com formações vegetais típicas de Mata Atlântica, caracterizada por grande diversidade de espécies vegetais. Apresenta um relevo ondulado montanhoso, na faixa de 850 a 1200 m de altitude e está localizado ao norte da cidade de São Paulo, entre as coordenadas geográficas 23°22' de latitude Sul (S) e 46°25' de longitude Oeste (W).

ABSTRACT

Soils physical-chemical characterization and evaluation of possible inorganic elements contamination in soils, under influence of duplication of the Fernão Dias highway, Cantareira State Park, SP, were the aim of this study. Samples collected in 11 different points, in the horizons A (0-20 cm) and B (20-40 cm), were submitted to acid digestion (HNO₃ conc.) assisted by microwave using closed system. The partial concentrations of the analyzed metals (18) were determined by inductively coupled argon atomic emission spectrometry (ICP-OES). Great variability was observed in the amount of the elements, and higher concentrations were found for Ca, Mg, Al, Fe, Zn and Ba. The soils samples presented different behavior from the other soils, due to the highest clay (64%) and sand (22%) amount presenting Cu²⁺ and Ni²⁺ levels above the limits established by CETESB, implying in a possible phytotoxicity. One soil showed less acidity content (pH = 5.7) and higher amount of silt (21%) than the other samples influencing the retention of K, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, Zn and Ba.

Key words: soils; inorganic elements; acid digestion; ICP-OES; Cantareira State Park, SP.

Na classificação do solo podem-se distinguir os tipos Podzólico Vermelho Amarelo "intergrade" para Latossolo Vermelho Amarelo (PVL I e II) com profundidade média de 1 m e textura argilo-arenosa; também o Latossolo Vermelho Amarelo "intergrade" para Podzólico Vermelho Amarelo (LVP) e, Solos Aluviais (A) (Pfeifer *et al.*, 1981/82).

Com a recente duplicação da rodovia Fernão Dias que atravessa o Parque, alterações nesse ecossistema poderão ocorrer. Constituintes químicos, tóxicos ou não, serão gerados por veículos automotivos, pelo desgaste da pavimentação, pelo transporte e por possível vazamento de cargas tóxicas, além da deposição de material particulado da atmosfera.

(*) Convênio DER/IF/FF. Parte do trabalho apresentada no 11º Encontro Nacional de Química Analítica, realizado em Campinas-SP, no período de 18 a 21 de setembro de 2001, e aceito para publicação em março de 2003.

(**) Instituto Florestal, Caixa Postal 1322, 01059-970, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: vallilo@uol.com.br

(***) Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Caixa Postal 26077, 05599-970, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: edoliveir@quim.usp.br

Bosmans & Paenhuys (1980) citam que a distribuição natural dos elementos químicos sobre a superfície terrestre é resultado de múltiplos fatores geoquímicos, porém, as atividades humanas como extração, fundição e refinamento de minérios, bem como atividades agrícolas e industriais, águas de irrigação e resíduos sólidos tendem a aumentar a concentração de metais pesados na atmosfera e, por conseguinte, no meio ambiente. Sob este ponto de vista, podemos dizer que a atmosfera urbana é uma mistura complexa de material particulado e de espécies químicas na suas mais variadas formas, como o peróxido de nitrato (PAN), o ozônio (O_3), os óxidos de nitrogênio e enxofre (NO_x e SO_x), principais formadores da chuva ácida responsável pela degradação de uma série de receptores como: seres humanos, solos, plantas, animais, sistemas aquáticos, obras de arte, edificações e muitos outros (Miguel, 1992).

Por outro lado, um grupo importante de poluentes é o de metais pesados, pertencente ao grupo químico de transição e não transição da tabela periódica, sendo considerados como os principais contaminantes no solo, os elementos: As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn e Hg. No entanto, a disponibilidade desses elementos para as plantas depende, entre outros fatores, das características físico-químicas do solo. Nesse contexto, Garotti (1992) destaca a propriedade de determinados solos de se comportarem como um excelente trocador iônico, fato esse explicado pelo excesso de cargas, em geral negativas, na superfície das partículas do solo. Essas cargas são neutralizadas por íons de cargas contrárias, formando uma camada de adsorção, mantidas pela atração de cargas elétricas.

Outros componentes também são responsáveis pela retenção e/ou troca iônica como a matéria orgânica, húmus, minerais de argila e óxidos de Fe, Al e Mn (Rajj *et al.*, 2001). O processo de lixiviação dos íons através do solo está associado a esse mecanismo de retenção, expresso pela capacidade de troca catiônica (C.T.C.) e pelo pH do solo.

Segundo McBride (2001) solos úmidos, ácidos e oxidantes aumentam a mobilidade dos elementos como Cd (Cd^{+2}) e Zn (Zn^{+2}). Atribuiu, o mesmo autor, a alta mobilidade ao fato de que esses íons adsorvem fracamente à matéria orgânica, silicatos e óxidos presentes nos solos. No entanto, em pH próximo ao neutro e/ou maior que 7, precipitam-se na forma de $CdCO_3$ e/ou $Cd_3(PO_4)_2$ e $ZnCO_3$ e/ou $Zn_3(PO_4)_2$, respectivamente, ocasionando diminuição de sua mobilidade.

Por outro lado, os íons Cu^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} podem precipitar com sulfetos presentes no solo na forma de Cu_2S , CuS , PbS e NiS insolúveis, limitando, dessa forma, a sua biodisponibilidade. Dentre os elementos citados, o Pb^{2+} é o mais retido, portanto o menos móvel, especialmente em condições redutoras.

Estudo realizado por Matos *et al.* (1996) avaliou a mobilidade e as formas de retenção dos metais Cd, Zn, Cu e Pb nos horizontes de um latossolo vermelho-amarelo identificando a seguinte seqüência de mobilidade: $Zn > Cd > Pb > Cu$. A retenção de Cd e Zn na fração trocável foi relevante para os horizontes A, B e C desse solo. O Cu e o Pb estiveram mais associados às frações residuais, orgânicas e oxidicas. Concluiu que a retenção de metais na fase trocável é um indicativo de biodisponibilidade e da capacidade de lixiviação e que os resultados obtidos permitiram identificar que entre os metais estudados, o Cd e o Zn são os elementos que apresentam um maior risco para a cadeia biológica e águas subterrâneas, ao contrário do Pb.

Estudos realizados em regiões situadas entre Suíça e Alemanha (Bacia do Reno) por Stigliani *et al.* (1993) indicam que os elementos Cd, Pb e Zn são as espécies mais representativas da poluição atmosférica e que estão ligados às atividades de produção de ferro e aço.

Outros materiais utilizados na Alemanha para a produção de energia calorífica e considerados fontes de emissão de Cd e Zn são o carvão vegetal e o óleo combustível. O carvão contém de 0,5 a 1 ppm de Cd e de 10 a 20 ppm de Zn. Os teores desses metais no óleo são de uma ordem de grandeza menor. As emissões dessas fontes são significativas nessa região devido ao enorme volume de carvão e óleo consumidos. Em meados de 1960, estimou-se que a contribuição por ano foi de 50 toneladas de Cd (20% de emissão total de poluentes) e de 740 toneladas de Zn (5% de emissão de Zn total), segundo Stigliani *et al.* (1993).

Bosmans & Paenhuys (1980) analisando 224 amostras de solo de floresta em área situada na cidade de Kempen, Bélgica, e 214 amostras de solos de campos agricultáveis, abrangendo 4.000 km^2 , encontraram valores semelhantes tanto para os solos de floresta como para os de campo, em relação aos elementos Zn e Cd, mas bastante elevados para o Cu em solos de floresta e, duas vezes mais elevado para o Pb, quando comparado com solos agricultáveis. Atribuíram esses valores às fontes poluidoras como metalurgia de metais não ferrosos.

Como parte complementar do projeto “A evolução do uso e ocupação da terra na área sob influência da duplicação da rodovia Fernão Dias”, o presente trabalho visa caracterizar quimicamente o solo, quanto ao aporte de metais, em 11 pontos de coleta sob influência da duplicação da rodovia Fernão Dias, no Parque Estadual da Cantareira, SP e, avaliar possível contaminação química por metais pesados. Os resultados obtidos contribuirão para a formação de um banco de dados e servirão como parâmetros de referência para um futuro monitoramento da área.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de solos em 11 pontos nas áreas de influência da duplicação da rodovia Fernão Dias, dentro do Parque Estadual da Cantareira, abrangendo a Av. Sezefredo Fagundes (pontos de 1 a 5) com extensão de 10.510 m; a rodovia Fernão Dias (pontos de 6 a 8) com extensão de 14.479 m e a Av. Nova Cantareira (pontos de 9 a 11) com extensão de 8.899 m (FIGURA 1).

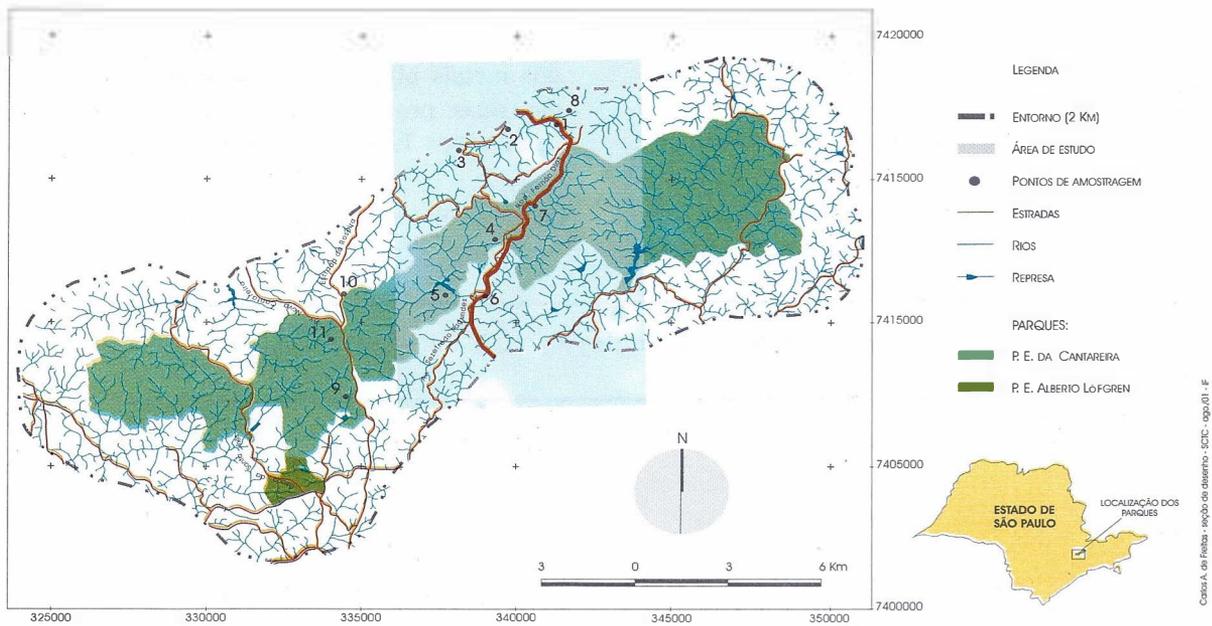


FIGURA 1 – Localização dos pontos de coletas no Parque Estadual da Cantareira, São Paulo.

As coletas foram realizadas com o auxílio de trado de aço inoxidável nas profundidades de 0-20 cm e de 20-40 cm. As amostras de solos foram armazenadas em sacos de polietileno transparente, previamente descontaminados com solução nítrica a 1%, para posterior secagem à temperatura ambiente e homogeneização em peneiras de 200 mesh de abertura.

Nas amostras dos horizontes A (0-20 cm) e B (20-40 cm) foram determinados nas soluções dos solos os elementos Na, Si, Al, Cr, Ba, Ca, Ni, Cu, Mn, Zn, As, Se, Cd, Pb, Mg, Ca, K, Fe e Ti. Os teores de areia, silte, argila, capacidade de troca catiônica, matéria orgânica e pH foram determinados somente na profundidade de 0-20 cm, segundo técnicas descritas por Raij *et al.* (2001) e pelo Manual de Métodos de Análises de Solo (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, 1997).

Para as determinações das concentrações parciais dos elementos químicos, 0,5 g de solo dos dois horizontes foram tratados com 10 mL de ácido nítrico conforme a metodologia EPA 3051 relatada por Hewitt & Reynolds (1990). Os elementos foram determinados pela técnica da espectrometria de emissão ótica acoplada ao plasma indutivamente (ICP-OES), usando o equipamento Spectroflame Modulada Spectro Co. operando com a potência de 1,2 kW; fluxo de argônio refrigerante, auxiliar e carregador de 12 L.min⁻¹; 1,2 L.min⁻¹ e 1,0 mL.min⁻¹, respectivamente, e introdução da amostra de 1,5 mL.min⁻¹.

Todo o protocolo analítico foi feito em triplicatas.

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente através do programa computacional “Statistical Package for Social Sciences” (SPSS) para Windows (Norusis, 1996).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos mostraram que o solo é ácido, estando numa faixa de pH de 3,3 a 5,7 nos 11 pontos coletados para os horizontes A e B (TABELA 1). Verificou-se que, para cada ponto de coleta, os perfis das variações das concentrações dos elementos foram semelhantes, com exceção dos pontos 3 e 8. No ponto 3, verificou-se um menor teor de areia (22%), uma maior porcentagem de argila (64%), maior capacidade de troca catiônica (30) e acidez equivalente a pH = 4,1, enquanto no ponto 8, obteve-se um maior teor de areia (48%), silte (21%) e menor acidez (pH = 5,7).

De acordo com Malavolta (1980) a faixa de pH no solo onde há máxima disponibilidade de

elementos para as plantas, situa-se entre o pH = 6,0 e 7,0, o que implica em condições favoráveis para as plantas. Por outro lado, McBride (1994) salienta que valores de pH inferiores a 5,0 ou 5,5 aumentam os níveis solúveis de certos metais, principalmente de Al^{3+} e Mn^{2+} , podendo ser encontrados nas formas biologicamente tóxicas. Valor de pH acima de 7, freqüentemente está associado a muito pouca solubilidade dos elementos, como por exemplo, o íon Zn^{2+} . Dessa maneira, a acidez do solo condiciona processos como: dissolução/precipitação, redução/oxidação, adsorção/desorção, reações de troca iônica e o de complexação.

Os resultados das concentrações parciais dos metais obtidos nas amostras dos 11 pontos e nas duas profundidades analisadas encontram-se listados nas TABELAS 2 e 3.

TABELA 1 – Características físico-químicas dos solos do Parque Estadual da Cantareira no horizonte A (0-20 cm).

Locais	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	C.T.C*	pH**	M.O. (%)***
1A	56	16	28	18	4,1	4,5
2A	56	14	30	24	4,4	5,4
3A	22	16	64	30	4,1	6,4
4A	39	20	41	23	3,6	6,2
5A	41	13	46	26	3,4	6,7
6A	48	18	34	21	3,7	5,5
7A	53	10	37	24	3,3	6,4
8A	48	21	31	24	5,7	6,5
9A	56	8	36	27	3,7	6,7
10A	55	11	34	22	3,7	6,4
11A	45	14	41	22	3,7	5,6

(*) Capacidade de troca catiônica.

(**) Solução do solo/KCl na proporção de 1:25.

(***) Matéria orgânica.

TABELA 2 – Teores dos macro-elementos nas profundidades de 0-20 e de 20-40 cm no Parque Estadual da Cantareira, SP expressos em mg.Kg⁻¹ de solo e respectivos desvios padrão (n = 3).

Amostras	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1A	397 ± 6	2232 ± 70	38990 ± 534	103 ± 1,5	2295 ± 1	872 ± 7	1299 ± 30	537 ± 4,2	23466 ± 215
2A	145 ± 3	2305 ± 28	22509 ± 130	94,9 ± 1,6	2242 ± 26	256 ± 5	2010 ± 100	447 ± 4,9	22170 ± 62
3A	83,8 ± 2,5	328 ± 21	36131 ± 579	103 ± 12	185 ± 1	257 ± 6	7798 ± 178	1152 ± 18	81133 ± 606
4A	27,2 ± 2,3	244 ± 11	21271 ± 371	246 ± 38	301 ± 1	141 ± 2	955 ± 4	52,6 ± 0,6	37451 ± 343
5A	555 ± 3	389 ± 33	36302 ± 72	144 ± 20	438 ± 6	227 ± 2	1197 ± 21	115 ± 1,0	30702 ± 375
6A	586 ± 6	407 ± 20	17121 ± 267	95,5 ± 35	367 ± 3	462 ± 4	602 ± 20	285 ± 4,2	21374 ± 296
7A	64,8 ± 2,5	309 ± 2	21948 ± 528	57,1 ± 0,3	399 ± 1	126 ± 1	802 ± 13	28,3 ± 0,6	18954 ± 258
8A	476 ± 6	1849 ± 25	29789 ± 315	78,0 ± 26	1718 ± 1	1472 ± 16	1608 ± 26	585 ± 19	21170 ± 157
9A	694 ± 10	170 ± 13	38525 ± 134	67,8 ± 19	248 ± 3	178 ± 1	675 ± 8	43,5 ± 0,5	28581 ± 89
10A	56,5 ± 1,6	2489 ± 33	52581 ± 361	168 ± 50	2096 ± 7	129 ± 1	3495 ± 57	162 ± 2,8	30952 ± 79
11A	42,4 ± 1,6	1318 ± 76	36304 ± 91	62,5 ± 6,0	1596 ± 4	157 ± 1	2169 ± 64	49,6 ± 1,1	26764 ± 97
1B	482 ± 2,1	2957 ± 23	44323 ± 105	161 ± 25	2715 ± 2	566 ± 14	2341 ± 76	522 ± 11	23479 ± 212
2B	449 ± 13	3588 ± 21	25722 ± 662	109 ± 19	3473 ± 19	450 ± 8	3102 ± 120	362 ± 10	25745 ± 388
3B	29,4 ± 0,8	232 ± 1	47640 ± 105	250 ± 11	98,8 ± 2	163 ± 1	3332 ± 92	234,2 ± 6	104736 ± 1
4B	27,4 ± 1,9	322 ± 32	23011 ± 264	230 ± 15	473 ± 1	95,5 ± 2	590 ± 4	180 ± 4	27578 ± 388
5B	121 ± 1,4	270 ± 31	32688 ± 494	69,6 ± 15	342 ± 1	88,9 ± 1	980 ± 66	76,8 ± 1	35337 ± 143
6B	53,2 ± 1,7	307 ± 1	21024 ± 434	58,9 ± 13	378 ± 1	251 ± 1	776 ± 24	298 ± 6	27154 ± 360
7B	83,8 ± 0,3	400 ± 25	30978 ± 472	96,1 ± 2,1	519 ± 3	151 ± 1	911 ± 7	103 ± 1	27848 ± 405
8B	579 ± 11	2471 ± 291	45130 ± 199	92,2 ± 2,3	2675 ± 14	1094 ± 17	1601 ± 11	341 ± 1	28933 ± 568
9B	618 ± 6	175 ± 35	42815 ± 375	47,5 ± 12	258 ± 1	156 ± 3	966 ± 30	54,2 ± 1	36325 ± 799
10B	814 ± 7	3333 ± 103	71799 ± 232	54,1 ± 13	3124 ± 20	223 ± 1	2834 ± 35	210,5 ± 1	31109 ± 431
11B	581 ± 7	1336 ± 88	33478 ± 706	79,1 ± 2,3	1467 ± 8	232 ± 4	1976 ± 80	182 ± 4	27732 ± 463

TABELA 3 – Teores dos micro-elementos nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm no solo do Parque Estadual da Cantareira expressos em mg.Kg⁻¹ de solo e respectivos desvios padrões (n = 3).

Amostras	Ni	Cu	Zn	As	Cr	Se	Cd	Ba	Pb
1A	10 ± 1	6,6 ± 0,1	75 ± 6	1,2 ± 0,1	17 ± 1	0,10 ± 0,01	0,51 ± 0,01	122 ± 2	5,4 ± 3,1
2A	8,3 ± 0,1	7,2 ± 0,4	57 ± 1	0,80 ± 0,06	16 ± 1	0,06 ± 0,01	0,41 ± 0,01	98 ± 1	6,7 ± 2,2
3A	22 ± 1	84 ± 1	43 ± 1	2,0 ± 0,1	74 ± 1	0,13 ± 0,01	1,3 ± 0,1	20 ± 1	9,1 ± 3,0
4A	16 ± 2	6,6 ± 0,9	46 ± 1	0,99 ± 0,02	24 ± 1	0,07 ± 0,02	0,55 ± 0,01	31 ± 1	6,2 ± 1,4
5A	8,2 ± 2,2	7,6 ± 0,1	27 ± 6	0,85 ± 0,04	18 ± 1	0,09 ± 0,01	0,52 ± 0,01	86 ± 1	6,5 ± 0,2
6A	8,7 ± 0,8	12 ± 1	30 ± 2	0,70 ± 0,08	16 ± 1	0,04 ± 0,01	0,34 ± 0,01	42 ± 1	7,5 ± 0,4
7A	7,6 ± 2,5	4,3 ± 0,1	20 ± 1	0,76 ± 0,03	13 ± 1	0,06 ± 0,01	0,34 ± 0,01	40 ± 1	7,3 ± 0,3
8A	7,3 ± 0,8	7,2 ± 0,1	73 ± 4	0,79 ± 0,04	14 ± 1	0,08 ± 0,01	0,40 ± 0,01	98 ± 1	7,6 ± 0,3
9A	9,2 ± 1,4	8,1 ± 0,1	20 ± 1	0,93 ± 0,04	18 ± 2	0,10 ± 0,01	0,51 ± 0,01	32 ± 1	6,9 ± 1,5
10A	9,5 ± 0,7	12 ± 1	56 ± 3	1,1 ± 0,1	19 ± 1	0,013 ± 0,001	0,60 ± 0,01	51 ± 1	8,3 ± 0,8
11A	9,1 ± 1,3	18 ± 1	47 ± 3	0,83 ± 0,02	20 ± 1	0,09 ± 0,01	0,48 ± 0,01	94 ± 1	6,9 ± 0,8
1B	10 ± 2	6,5 ± 1,1	77 ± 1	1,09 ± 0,05	16 ± 1	0,11 ± 0,01	0,56 ± 0,01	116 ± 1	7,5 ± 2,5
2B	9,4 ± 0,4	6,4 ± 0,2	68 ± 2	0,929 ± 0,14	18 ± 1	0,07 ± 0,01	0,53 ± 0,02	120 ± 1	8,6 ± 0,8
3B	55 ± 1	121 ± 1	48 ± 1	2,7 ± 0,1	94 ± 1	0,18 ± 0,01	1,7 ± 0,1	34 ± 1	8,8 ± 5,0
4B	10 ± 1	6,4 ± 0,1	30 ± 1	0,91 ± 0,09	16 ± 1	0,07 ± 0,01	0,47 ± 0,01	61 ± 1	8,7 ± 0,1
5B	9 ± 3	4,8 ± 0,3	27 ± 1	1,1 ± 0,1	20 ± 1	0,09 ± 0,01	0,59 ± 0,02	69 ± 1	7,4 ± 2,4
6B	7,5 ± 0,4	13 ± 1	27 ± 3	0,99 ± 0,05	19 ± 2	0,06 ± 0,01	0,47 ± 0,01	50 ± 1	7,8 ± 2,2
7B	8,8 ± 0,7	3,4 ± 0,1	28 ± 1	1,0 ± 0,1	16 ± 1	0,08 ± 0,01	0,50 ± 0,01	60 ± 1	7,7 ± 0,1
8B	9,5 ± 1,3	6,7 ± 0,1	75 ± 3	1,1 ± 0,1	17 ± 1	0,12 ± 0,01	0,58 ± 0,01	108 ± 1	8 ± 2
9B	11 ± 1	4,4 ± 0,3	26 ± 5	1,2 ± 0,2	20 ± 1	0,11 ± 0,01	0,65 ± 0,01	47 ± 1	11 ± 2
10B	10 ± 1	9,2 ± 0,7	54 ± 4	1,2 ± 0,1	19 ± 1	0,41 ± 0,01	0,69 ± 0,01	92 ± 2	10 ± 2
11B	11 ± 2	14 ± 1	52 ± 6	0,95 ± 0,01	21 ± 1	0,09 ± 0,01	0,52 ± 0,01	105 ± 1	8,7 ± 0,3

De uma maneira geral esperava-se encontrar maior concentração dos elementos químicos no horizonte A, em todos os locais de coletas, visto ser esta camada rica em serapilheira e que, o processo de decomposição estaria contribuindo para enriquecer esses solos com elementos químicos, porém, verificou-se que para alguns pontos os macroelementos Na, K, Fe, Al, Ti, Mg, Ca e Mn tiveram uma leve tendência a apresentar maiores concentrações no horizonte B (20-40 cm). Uma das hipóteses para esse comportamento é que esses elementos estão ligados mais fracamente a sítios de retenção ou de baixa energia no solo induzindo a uma maior mobilidade do horizonte A para o horizonte B, favorecendo dessa forma, a sua lixiviação. Para alguns elementos como o Na no ponto 3, o Fe nos pontos 9 e 11 (concentrações praticamente iguais), o Al no ponto 6, o Ti nos pontos 8 e 11, e o Mg nos pontos 3, 4, 5 e 6, as concentrações no horizonte A foram superiores às do horizonte B.

Para o elemento Ca houve um comportamento diferenciado em relação aos demais macroelementos em todos os locais amostrados, apresentando concentrações elevadas no horizonte A (0-20 cm), enquanto para o Mn, as concentrações foram praticamente iguais na maioria dos pontos de coletas, com exceção do ponto 3, onde os teores foram bem superiores em relação aos demais locais. Sabe-se que próximo a esse local existe uma pedreira desativada, que durante muitos anos de exploração, pode ter contribuído para aumentar os teores desses elementos.

Em relação à concentração dos microconstituintes Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd e Ba, observou-se o mesmo comportamento dos macroconstituintes, diferindo apenas em alguns pontos de coleta como, por exemplo: Ni, nos pontos 4 e 6; Cu no ponto 5; Zn nos pontos 4 e 10; As e Cd no ponto 4 e Ba nos pontos 1 e 5, onde os teores diminuíram do horizonte A para o horizonte B.

Verificou-se também que no ponto 3 alguns elementos estão presentes em maiores concentrações nos dois horizontes como o Ni ($A = 22,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, $B = 54,8 \text{ mg.kg}^{-1}$); o Cu ($A = 83,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, $B = 121,0 \text{ mg.kg}^{-1}$); o As ($A = 2,04 \text{ mg.kg}^{-1}$, $B = 2,67 \text{ mg.kg}^{-1}$); o Se

($A = 0,127 \text{ mg.kg}^{-1}$, $B = 0,175 \text{ mg.kg}^{-1}$) e o Cd ($A = 1,28 \text{ mg.kg}^{-1}$, $B = 1,74 \text{ mg.kg}^{-1}$). Esse fato está associado a menor acidez do solo, maior concentração de matéria orgânica e maior capacidade de troca iônica, o que favorece uma menor disponibilidade desses elementos no solo.

De maneira geral verifica-se que há uma variedade muito grande nas concentrações dos elementos nos 11 pontos amostrados. Pode-se, também, atribuir esse comportamento à gênese desses solos. Por outro lado, a fitodisponibilidade desses metais está associada à presença de constituintes orgânicos e inorgânicos como óxidos de Fe e Al, silicatos, fosfatos e carbonatos que, como já foi relatado anteriormente, reteriam em maior ou menor quantidade, os elementos químicos. Alguns deles apresentam fitotoxicidade. Nesse sentido, a CETESB estabeleceu como parâmetro de referência o "Valor de Alerta" (TABELA 4), como sendo a menor concentração de um elemento químico que possa causar fitotoxicidade em solos agricultáveis do Estado de São Paulo (CETESB, 2001). Comparando os resultados obtidos para alguns elementos tóxicos ao ambiente, verificou-se que os teores estão bem abaixo dos limites de "alerta" estabelecidos pela CETESB, com exceção do ponto 3, e nos horizontes A e B para os íons Cu^{2+} , Cr^{3+} e no horizonte B, para os íons Ni^{2+} , cujos valores estão acima dos limites estabelecidos.

Analisando os dados da TABELA 3 identificou-se a mobilidade de Ni, Cu e Cr do horizonte A para B, no ponto 3 e de Zn nos pontos 2 e 7, na seqüência de $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ estando de acordo com as citações feitas por McBride (1994) e Matos *et al.* (1996) para os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} .

Segundo McBride (1994) o cobre é complexado organicamente com ligações mais fortes do que com qualquer outro metal de transição bivalente. O mesmo acontece com o níquel que é tão eletronegativo quanto o cobre favorecendo, dessa maneira, a formação de complexos com a matéria orgânica e com estabilidade comparável à do cobre. Neste caso, a labilidade desses complexos é baixa, limitando a sua biodisponibilidade no solo e, pouca mobilidade na seqüência de $\text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} \approx \text{Ni}^{2+}$ no horizonte A.

TABELA 4 – Concentrações fitotóxicas (A, B), Valores de Alerta (C) e teores elementares parcialmente disponíveis no solo do Parque Estadual da Cantareira, SP, (D), expressos em mg.Kg^{-1} de solo.

Elementos	A ¹	B ²	C ³	D ⁴
	mg.Kg^{-1}			
As	20	15-50	15	0,69-2,7
Ba	-	-	150	20-122
Cd	3	3-8	3	0,34-1,74
Pb	-	100-400	100	5,4-11
Co	-	25-30	25	-
Cu	-	60-125	60	4,3-84
Cr	75	75-100	75	13-94
Mo	-	-	30	-
Ni	-	100	30	7,5-55
Se	5	06-30	5	0,04-0,41
Zn	-	-	300	20-78

(1) Kabata-Pendias & Pendias (1984).

(2) Malavolta (1994).

(3) CETESB (2001).

(4) Faixa de valores encontrados nos solos do P.E. da Cantareira.

Visando correlacionar os parâmetros físico-químicos do solo com os teores dos elementos encontrados, aplicou-se a análise hierárquica dos “clusters” do programa computacional “SPSS” e, analisando os dendogramas obtidos pelo Método Ward (Norusis, 1996) pode-se agrupar

as amostras de solos similares e discriminar outras em função do pH, dos teores de argila, de matéria orgânica, de areia e das concentrações químicas dos elementos nos 11 pontos amostrados para o horizonte A (0-20 cm) (FIGURAS 2 e 3).

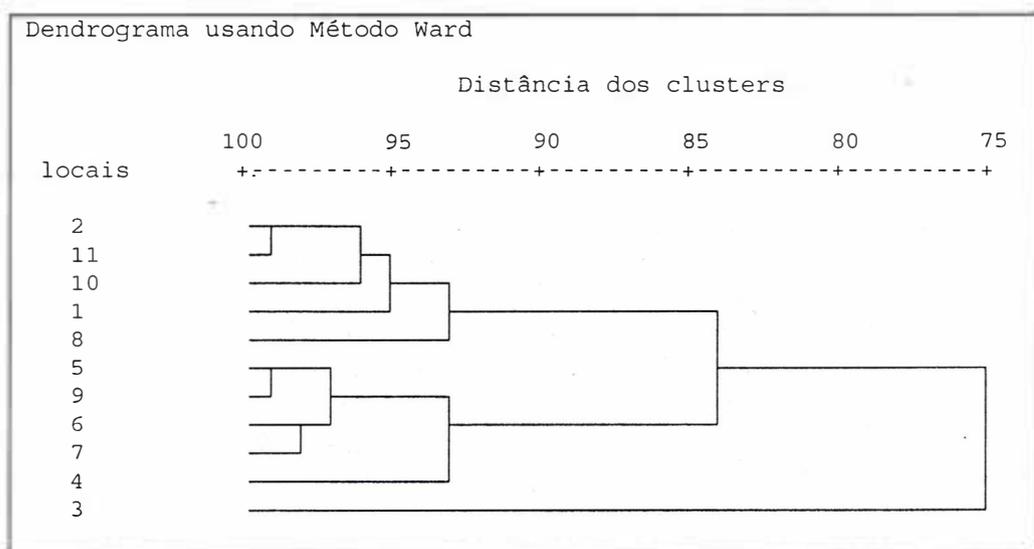


FIGURA 2 – Dendrograma dos locais de coletas em função dos parâmetros físico-químicos do solo.

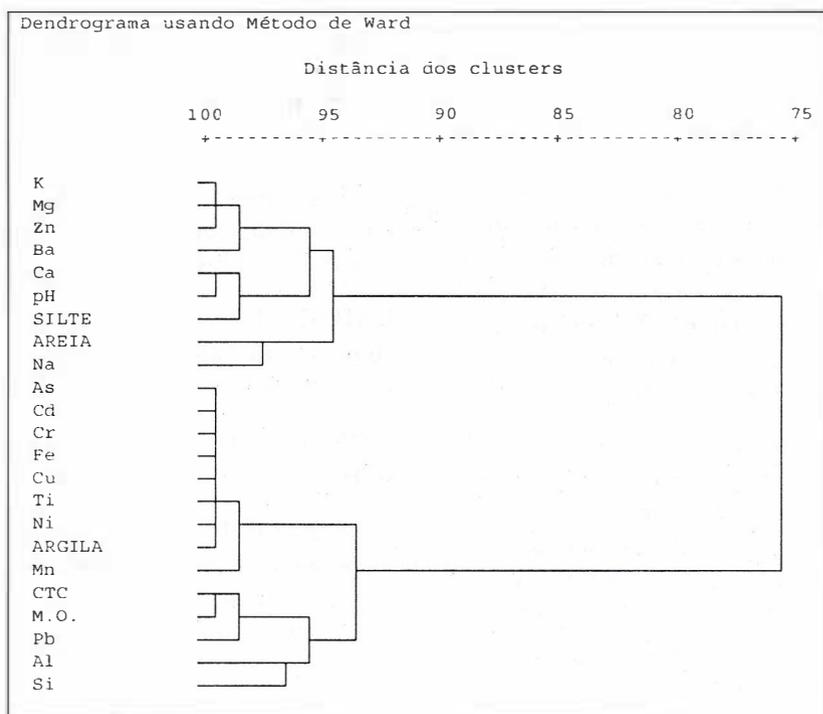


FIGURA 3 – Dendrograma dos elementos químicos em função dos parâmetros físico-químicos do solo.

Neste trabalho, verificou-se que os elementos Cu, Cr e Ni estão associados à argila que, no ponto 3, está em maior concentração (FIGURA 3).

Considerando a distância de 95% dos “clusters” reescalados observou-se que os solos correspondentes aos pontos de coletas 4, 5, 6, 7 e 9 são similares quanto ao pH (3,4-3,9); ao teor de matéria orgânica (5,5-6,7%) e à capacidade de troca catiônica (21-27%) contribuindo dessa forma, para separar e diferenciá-los dos solos correspondentes aos pontos 1, 2, 10 e 11, que se assemelham em termos dos teores de areia (45-56%) e de silte (11-16%).

A amostra referente ao ponto 3 difere drasticamente dos demais pontos de coleta em função da porcentagem de argila (64%) e de areia (48%) implicando, no dendrograma, em nenhuma semelhança com os demais solos.

Na FIGURA 3 observa-se que os elementos As, Cd, Cr, Fe, Cu, Ti, Ni e Mn se associam à argila o que, de certa maneira, explica os altos teores encontrados no ponto 3, e que separa o agrupamento dos demais elementos. Por outro lado, a capacidade de troca catiônica está intimamente ligada à matéria orgânica, contribuindo,

dessa forma, para reter os elementos Pb, Al e Si nos pontos de coleta 5 e 9. Os teores de silte (41-48%) e os valores de pH (6,2-6,5) nos pontos 4 e 8 influenciaram e separaram os elementos Zn e Ca dos demais constituintes.

4 CONCLUSÕES

Os dados obtidos no período e locais de coleta permitiram concluir que:

- os solos amostrados nos 11 pontos sob influência da rodovia Fernão Dias, no Parque Estadual da Cantareira, SP, mostraram-se ácidos e com características físico-químicas diferentes para cada ponto de coleta, influenciando na retenção dos elementos químicos;
- para os dois horizontes, houve uma grande variabilidade nos teores dos 18 elementos determinados, sendo que as maiores concentrações foram encontradas para os macroatômicos: Ca, Mg, Al e Fe e para os micros: Zn e Ba;
- o solo referente ao ponto 3 se apresentou diferente dos demais solos em função dos altos teores de argila e areia, implicando na retenção da maioria dos metais de transição bivalentes;

- d) os íons Cu^{2+} , Cr^{3+} , no horizonte A e Ni^{2+} , no horizonte B superam os valores de alerta estabelecidos pela CETESB, para solos agricultáveis no Estado de São Paulo, implicando em uma possível fitotoxicidade no ponto 3;
- e) em relação ao ponto 8, o solo se mostrou menos ácido e com maior teor de silte em comparação com os demais solos, influenciando em maior retenção dos elementos: K, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, Zn e Ba. Dentre eles, mostraram maior lixiviação para o horizonte B, os elementos: K, Mg, Al, Fe, Zn e Ba, e
- f) o aporte de metais pesados nos pontos 3 e 8 indica a necessidade de novos estudos visando avaliar problemas de contaminação antrópica. Nos demais pontos, os valores podem ser considerados normais e, o monitoramento dessa área permitirá acompanhar possível contaminação ambiental em decorrência da duplicação da rodovia Fernão Dias.

5 AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem aos pesquisadores:

- Dr Rui M. Pfeifer, Dimas A. Silva e Isabel Mattos da Seção de Introdução do IF/SP pela colaboração no trabalho de campo e na elaboração do mapa do Parque Estadual da Cantareira, e
- às Dras Marlene Flues e Ivone M. Sato do IPEN-CNEM/SP, pelos dados físico-químicos e pelas sugestões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOSMANS, H.; PAENHUYS, J. The distribution of heavy metals in the soils of the Kempen. **Pedologie**, Ghent, v. 30, n. 2, p. 191-223, 1980.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 73 p. (Série Relatórios Ambientais).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.
- GAROTTI, V. F. **Determinação de alumínio em solos**. 1992. 110 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- HEWITT, A. D.; REYNOLDS, C. M. Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave-nitric acid digestion technique. **Atomic Spectroscopy**, Norwalk, v. 11, n. 5, p. 187-192, 1990.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. New York: CRC Press, 1984. 315 p.
- MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- MATOS, A. T. de *et al.* Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **R. bras. Ci. Solo**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 379-386, 1996.
- MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.
- MIGUEL, A. H. Poluição atmosférica urbana no Brasil: uma visão geral. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 118-125, 1992.
- NORUSIS, N. J. **SPSS for Windows**; statistical package for social sciences, release 6.0. USA: SPSS Inc., 1996.
- PFEIFER, R. M.; ESPINDOLA, C. R.; CARVALHO, W. A. Levantamento de solos do Parque Estadual da Capital, SP. **Silvic. S. Paulo**, São Paulo, v. 15/16, p. 49, 1981/82.
- RAIJ, B. van *et al.* **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.
- STIGLIANI, W. M.; JAFFÉ, P. R.; ANDERBERG, S. Heavy metal. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 27, n. 5, p. 786-792, 1993.