

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

KETTY PRISCILA MAIARA GADELHA DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA EM SOLOS AGRÍCOLAS E FLORESTAIS
DA BACIA HIDROGRÁFICA DO BAIXO PIQUIRI – PR**

SANTA HELENA

2021

KETTY PRISCILA MAIARA GADELHA DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA EM SOLOS AGRÍCOLAS E FLORESTAIS
DA BACIA HIDROGRÁFICA DO BAIXO PIQUIRI – PR**

**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION IN AGRICULTURAL AND
FORESTRY SOILS IN THE LOW PIQUIRI HYDROGRAPHIC BASIN - PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais e Sustentabilidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Santa Helena, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais e Sustentabilidade.
Área de Concentração: Recursos Naturais e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch
Coorientador: Prof. Dr. Anderson Sandro Da Rocha

SANTA HELENA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

KETTY PRISCILA MAIARA GADELHA DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA EM SOLOS AGRÍCOLAS E FLORESTAIS DA
BACIAHIDROGRÁFICA DO BAIXO PIQUIRI PR**

Dissertação apresentada à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito para obtenção do título de Mestra em Recursos Naturais E Sustentabilidade. Área de concentração: Recursos Naturais E Sustentabilidade.

Data de aprovação: 03 de Setembro de 2021

Prof^o. Adelmo Lowe Pletsch – (Orientador)
Dr^o. em Química Analítica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^o. Jose Edezio Da Cunha
Dr^o. em Geografia Física
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof^a. Juliane Maria Bergamin Bocardi
Dr^a. em Química Analítica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/09/2021.

SANTA HELENA

2021

*Dedico à minha família,
pelos momentos de ausência, e por serem
minha fonte de força, inspiração e amparo.
Ao meu esposo, pela compreensão, amor, apoio
incondicional, meu porto seguro
e exímio incentivador nos estudos.
Por vocês eu cheguei até aqui.*

AGRADECIMENTOS

A UTFPR - Campus Santa Helena por me receber e proporcionar um ambiente equipado, agradável, limpo e com profissionais capacitados.

Ao PPGRNS pelo incentivo, apoio e ensinamentos dos professores ao longo dessa jornada.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch e Prof. Dr. Anderson Sandro Da Rocha por me guiarem ao longo do mestrado, pelos ensinamentos, orientações, correções, apoio nas amostragens de solo, paciência e incentivos.

A Dr^a em Química pela UNICENTRO – Campus de Guarapuava, Andreine Aline Roos, por me adotar como aprendiz e disponibilizar seu tempo aos ensinamentos, apoio, incentivo, amizade, profissionalismo, paciência, dedicação, carinho e ajuda nas análises laboratoriais.

Ao graduando Alan B. (UTFPR – SH) por disponibilizar seu tempo e participar nas coletas de solo.

Aos professores por seus ensinamentos, humildade, apoio, e por acalmar nossas mentes com seus conselhos nas horas difíceis em especial a Rejane, Dejjane, Maristela, Daian, Mucelin, Vagner e Jociane.

Aos técnicos do laboratório da UTFPR – SH: Andreine, Jaqueline, Leticia, Karina e Fabricio.

Aos amigos e familiares que me acompanharam durante o mestrado: Dirce, Andressa, Mozer, Vander, Lu, Ianca, Dai, Marco, Ranielly, Micheli, Hanny, Brutos, Maze, Ludovico, Carência, Baltazar, Panga, Fraldinha, Bartolito, Amarelo, Querência, Zezinho, Obama e Branca.

A todos os servidores da UTFPR e a todos que colaboraram de forma direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

No Meio do Caminho

*No meio do caminho tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
tinha uma pedra
no meio do caminho tinha uma pedra.*

*Nunca me esquecerei desse acontecimento
na vida de minhas retinas tão fatigadas.*

*Nunca me esquecerei que no meio do caminho
tinha uma pedra
tinha uma pedra no meio do caminho
no meio do caminho tinha uma pedra.*

Carlos Drummond de Andrade, 1928.

RESUMO

SANTOS, Ketty Priscila Maiara Gadelha Dos. **Caracterização físico-química em solos agrícolas e florestais da Bacia Hidrográfica do Baixo Piquiri – PR**. Santa Helena. 2021. 69 f. Dissertação (Mestrado Recursos Naturais e Sustentabilidade) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais e Sustentabilidade. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Santa Helena, 2021.

Os teores dos elementos metálicos nos solos encontram-se associados a geologia e aos processos pedogenéticos e podem sofrer alterações decorrentes das ações antrópicas. Quando os metais se acumulam em quantidades excessivas, podem gerar efeitos na nutrição ou contaminação dos solos, plantas e seres vivos, por isso a importância em definir níveis de base da qualidade natural do solo através da determinação dos parâmetros físico-químicos e dos teores dos metais. A Bacia Hidrográfica do Baixo Piquiri (BHBP) sofreu forte desmatamento, visando criar áreas propícias para a agricultura e pecuária, afetando a qualidade ambiental dos solos. Por isso o trabalho visa a caracterização físico-química e a determinação dos íons metálicos disponíveis em oito amostras de solos florestais e em oito amostras de solos agrícolas adjacentes, abrangendo as classes de solos Latossolo Vermelho, Nitossolo Vermelho e Argissolo Vermelho nas duas formações rochosas (Basalto e Arenito). A metodologia de análise para as amostras de solos foi a da Embrapa (2017). Foi realizada análises de textura do solo, potencial hidrogeniônico, carbono orgânico, fósforo disponível, cálculo da matéria orgânica e da capacidade de troca de cátions, e determinação dos íons metálicos do ferro, manganês, cobre, zinco, cálcio, magnésio, potássio e alumínio. Os resultados obtidos nessa pesquisa são pertinentes na orientação dos níveis de base natural dos solos da BHBP, permitindo identificar possíveis riscos ambientais e humanos, provenientes da disponibilidade dos metais. O pH da BHBP variou de moderadamente ácido a praticamente neutro. O CO e a MO foram superiores em solos argilosos, quando comparados aos arenosos, principalmente os de mata. A saturação por bases (V%) dos solos argilosos foi superior a 50% mostrando a alta fertilidade desses solos. Já para os solos arenosos a média do V% foi menor que 50% mostrando a baixa fertilidade natural desses solos. Os teores dos íons metálicos foram mais elevados nas amostras de solos argilosos e menores nas amostras de solos arenosos. Quanto ao uso dos solos argilosos, os teores dos íons foram maiores nas amostras de mata, com exceção do Fe, Cu e Al, que foram mais elevados nas amostras agrícolas. Nos solos arenosos de mata, os teores dos íons de Mn, Zn, Ca e K foram mais elevados, já nos agrícolas, os maiores teores são dos íons de Fe, Cu, Mg e Al. Por isso conclui-se que as características físico-químicos indicaram teores relacionados a geologia, apontando a influência direta do material de origem do solo. Já os íons metálicos disponíveis apresentaram distribuição regular e sem indicativos de fontes antropogênicas nos solos.

Palavras-chave: arenito; basalto; íons metálicos; solos; Bacia Hidrográfica do Baixo Piquiri.

ABSTRACT

SANTOS, Ketty Priscila Maiara Gadelha Dos. **Physico-chemical characterization in agricultural and forestry soils in the Low Piquiri Hydrographic Basin – PR.** Santa Helena, 2021. 69 f. Dissertation (Master in Natural Resources and Sustainability) – Postgraduate Program in Natural Resources and Sustainability. Federal University of Technology Paraná. Santa Helena, 2021.

The contents of metallic elements in soils are associated with geology and pedogenetic processes and may change due to anthropic actions. When metals accumulate in excessive amounts, they can generate effects on the nutrition or contamination of soils, plants and living beings, hence the importance of defining basic levels of natural soil quality through the determination of physicochemical parameters and the levels of metals. The Lower Piquiri Hydrographic Basin (BHBP) suffered heavy deforestation, aiming to create areas suitable for agriculture and livestock, affecting the environmental quality of the soils. Therefore, the work aims at the physicochemical characterization and determination of metallic ions available in eight samples of forest soils and in eight samples of adjacent agricultural soils, covering the soil classes Red Latosol, Red Nitosol and Red Argisol in the two rock formations (Basalt and Sandstone). The analysis methodology for the soil samples was that of Embrapa (2017). Analyzes of soil texture, hydrogen ion potential, organic carbon, available phosphorus, calculation of organic matter and cation exchange capacity, and determination of metallic ions of iron, manganese, copper, zinc, calcium, magnesium, potassium and aluminum were carried out. . The results obtained in this research are relevant in guiding the natural base levels of the BHBP soils, allowing the identification of possible environmental and human risks arising from the availability of metals. The pH of BHBP ranged from moderately acidic to practically neutral. CO and OM were higher in clayey soils when compared to sandy ones, mainly in forest. Base saturation (V%) of clayey soils was above 50% showing the high fertility of these soils. As for sandy soils, the average V% was less than 50% showing the low natural fertility of these soils. The metallic ion contents were higher in clay soil samples and lower in sandy soil samples. As for the use of clayey soils, the ion contents were higher in the forest samples, with the exception of Fe, Cu and Al, which were higher in the agricultural samples. In sandy forest soils, the contents of Mn, Zn, Ca and K ions were higher, whereas in agricultural soils the highest contents are of Fe, Cu, Mg and Al ions. Therefore, it is concluded that the physical characteristics - chemicals indicated levels related to geology, indicating the direct influence of the soil source material. The available metallic ions, on the other hand, had a regular distribution and no indications of anthropogenic sources in the soils

Keywords: sandstone; basalt; metallic ions; soils; Low Piquiri Hydrographic Basin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Disponibilidade dos nutrientes em função do pH.....	19
Figura 2 – Localização geográfica da BHBP	25
Figura 3 – Áreas estratégicas de gestão das bacias hidrográficas do PR.....	26
Figura 4 – Mapa da BHBP com os pontos de amostragem.....	27
Figura 5 – Esquematisação do local de coleta.....	29
Figura 6 – Destorroamento e peneiramento das amostras	32
Figura 7 – Análise granulométrica.....	32
Figura 8 – Medição do pH.....	33
Figura 9 – Mapa geológico da BHBP	35
Figura 10 – Mapa de solos da BHBP.....	37
Figura 11 – Mapa de uso e cobertura da terra da BHBP.....	38
Figura 12 – Teores médios da areia, silte e argila dos solos de mata e agrícola da BHBP	41
Figura 13 – Distribuição da areia, silte e argila nos setores basálticos e areníticos	42
Figura 14 – Distribuição do pH em solos de mata e agrícola da BHBP	43
Figura 15 – Distribuição do pH (KCl)	44
Figura 16 – Distribuição da MO e CO em solos de mata e agrícola da BHBP.....	44
Figura 17 – Distribuição da MO e CO.....	45
Figura 18 – Distribuição do fósforo em solos de mata e agrícola da BHBP.....	46
Figura 19 – Distribuição do fósforo disponível em solos argilosos e arenosos da BHBP	47
Figura 20 – Distribuição da CTC em pH 7 em solos de mata e agrícola da BHBP	48
Figura 21 – Distribuição da CTC em pH 7 e V%.....	49
Figura 22 – Distribuição dos íons metálicos em solos argilosos e arenosos.....	55
Figura 23 – ACP dos parâmetros físico-químicos dos solos argilosos BHBP	56
Figura 24 – ACP dos parâmetros físico-químicos em solos arenosos da BHBP	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores orientadores para substâncias inorgânicas nos solos, conforme a Resolução 420/2009 do CONAMA	21
Tabela 2 – VQRs de solos brasileiros	22
Tabela 3 – Informações de campo dos pontos de coleta	30
Tabela 4 – Análises físico-químicas dos solos da BHBP	32
Tabela 5 – Parâmetros instrumentais para análise de metais por ICP-OES	34
Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos em solos de mata e agrícolas da BHBP	40
Tabela 7 – Recuperação, LD e LQ dos metais determinados por ICP-OES	50
Tabela 8 – Concentração dos íons metálicos em solos de mata e agrícola da BHBP	51
Tabela 9 – Média da concentração dos elementos em solos da BHBP e de outros Estados brasileiros	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 SOLO COMO RECURSO NATURAL	12
2.2 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	16
2.3 ÍONS METÁLICOS DISPONÍVEIS EM SOLOS	20
3 OBJETIVOS	24
3.1 OBJETIVO GERAL.....	24
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	25
4.2 ELABORAÇÃO DOS MAPAS TEMÁTICOS.....	28
4.3 DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DO SOLO.....	28
4.4 PROCEDIMENTOS PARA COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS.....	29
4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO GEOAMBIENTAL DA BHBP.....	35
5.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS.....	39
5.3 TEORES DOS ÍONS METÁLICOS DISPONÍVEIS	49
5.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	56
6 CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS	60
APÊNDICES	66
APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS	67
APÊNDICE B – CORRELAÇÕES DE PEARSON DAS VARIÁVEIS ESTUDADAS...	69

1 INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural vital na produção de alimentos, conservação da natureza, dos ecossistemas e da qualidade da água através da purificação, filtração e recarga dos aquíferos (FAO, 2020). Entretanto, a busca desenfreada por recursos naturais com a justificativa de suprir as necessidades fisiológicas, acúmulo de riquezas e modernização da agricultura ocasionou poluição ambiental através das atividades antropogênicas, que ocorrem diariamente no meio ambiente, acarretando riscos para saúde dos seres humanos, fauna e flora dos ecossistemas.

Durante a colonização da região Oeste e Noroeste do Estado do Paraná, houve um forte desmatamento da cobertura florestal, visando criar áreas propícias para a agricultura e pecuária, o que afetou diretamente a qualidade dos recursos naturais e a redução das florestas nativas.

A baixa disponibilidade dos remanescente florestais na Bacia Hidrográfica do Baixo Piquiri (BHBP), juntamente com a alta cobertura do solo pela agricultura, são fatores que contribuem para um possível aumento na contaminação dos solos e dificultam a obtenção de amostras livres de interferências antropogênicas, necessárias para a determinação de valores de referência de qualidade do solo (VRQ).

A legislação ambiental reitera que a proteção dos solos seja feita de forma preventiva para garantir sua funcionalidade e qualidade, e nesse contexto necessita de indicadores ambientais, ou seja de valores de referência de qualidade do solo em relação a substâncias químicas, levando em consideração as características de cada região, pois os teores naturais dos elementos metálicos no solo, podem ser influenciados por condições naturais (geologia e pedogênese) ou ações antrópicas, refletindo na nutrição ou contaminação de plantas e seres vivos (BRASIL, 2009).

Na BHBP, localizada nas regiões Oeste e Noroeste do Estado do Paraná, ainda não foram realizados levantamentos dos teores de íons metálicos em solos de mata que caracterizem a qualidade ambiental, por isso a pesquisa tem como objetivos realizar a caracterização físico-química em amostras de solos de mata e em amostras de solos agrícolas adjacentes, com o intuito de identificar possíveis riscos à saúde pública e ao meio ambiente, provenientes da disponibilidades dos metais, contribuindo para o entendimento do comportamento dos íons metálicos disponíveis em solos da BHBP, suporte para a criação de um banco de dados do Estado, definição de padrões de referência, proteção e caracterização dos solos da BHBP.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLO COMO RECURSO NATURAL

O solo é um conjunto de corpos naturais, constituído por partes sólidas, líquidas, gasosas, tridimensionais, dinâmicos, originados a partir de materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do planeta Terra, podendo servir como meio para sustentação da vida para pessoas, animais, plantas e outros organismos (EMBRAPA, 2018; BRASIL, 2009).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística o solo é definido como o conjunto de indivíduos naturais, na superfície da terra, contendo matéria orgânica viva e servindo ou sendo capaz de servir à sustentação de plantas ao ar livre, e ainda podendo ter sido modificado pelo homem (IBGE, 2015).

O solo também é composto por seções de horizontes que se diferenciam do material de origem, por meio das adições, perdas, translocações e transformações de energia e matéria, ocorridas ao longo do tempo por efeito de fatores como o clima, organismos e relevo (EMBRAPA, 2018).

O entendimento dos fatores de formação do solo tem origem nos estudos pedológicos de Dokuchaev, o qual forneceu base para o mais influente modelo fatorial de gênese do solo, proposto por Jenny (1899 – 1992) em que a formação do solo pode ser explicada através da interação do material de origem, clima, organismos e relevo interagindo ao longo do tempo, PEREIRA et. al (2019).

Os componentes do modelo fatorial-funcional proposto por Jenny em 1941 com base no modelo de Dokuchaev permitem o estudo de cada fator isolado, no qual o material de origem do solo influencia diversos atributos, podendo ser dividido em rochas e sedimentos, PEREIRA et. al (2019).

Rodrigues (2018) define solo como o corpo natural da superfície terrestre, resultante da ação do intemperismo, através de fatores bióticos e abióticos no material de origem, em junção com os fatores de formação dos solos (clima, organismos vivo, material de origem e relevo ao longo do tempo), processos pedogenéticos (transformação, translocação, adição e remoção) e processos gerais de formação.

Seguindo o modelo proposto por Jenny em 1941 com base no modelo de Dokuchaev, Rodrigues (2018) descreve os componentes do modelo fatorial-funcional do solo, o qual pode

conter materiais e minerais orgânicos, matéria viva, capacidade de sustentar plantas, de reter água, de armazenar e transbordar resíduos, bem como suportar edificações através das modificações humanas. Tendo função primordial na ciclagem de nutrientes para flora, atuando no sustento e desenvolvimento dos vegetais e no fornecimento de água e nutrientes para as raízes, podendo inclusive atuar na determinação das espécies sustentadas por essa vegetação, pois o solo também define a distribuição da água nas camadas da terra.

O solo é um recurso natural essencial não renovável, visto apenas como algo fixo na superfície para que os homens primitivos se locomovessem na busca por alimento, abrigo, pinturas rupestres e confecção de utensílios de barro, no entanto a evolução do homem o fez constatar que diferentes solos forneciam variados recursos naturais, o que influenciou na fixação do homem nômade em regiões férteis e conseqüentemente o interesse pela proteção dos territórios, agricultura e conhecimento dos solos para a produção de alimentos (LEPSCH, 2010).

O solo é vital na manutenção do ciclo da água e dos nutrientes, é utilizado para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo, é filtro natural, tampão e/ou meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e de organismos; protege as águas superficiais e subterrâneas; é fonte de informação quanto ao patrimônio, constitui fonte de recursos minerais, serve como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e outros usos públicos e econômicos; sendo que sua multiplicidade de uso nos impulsiona a preservá-lo para as atuais e futuras gerações (BRASIL, 2009 e 2013).

O solo está ligado diretamente na manutenção da segurança alimentar, atuando como principal fonte de nutrientes para o desenvolvimento das plantas e conseqüente alimentação humana e animal a nível global, sendo responsável por cerca de 95% da produção alimentar mundial e imprescindível na produção de fibras e combustíveis, na filtração e purificação de dezenas de milhares de quilômetros cúbicos de água por ano, no ciclo da água, na armazenagem de carbono, na regulação das emissões de dióxido de carbono (CO₂) e outros gases com efeito estufa, fundamentais para a regulação do clima, na manutenção de outros recursos naturais como por exemplo as florestas, recarga dos aquíferos subterrâneos, qualidade da água atuando como filtro para as impurezas de agentes contaminantes lançados nos solos e que poderiam chegar aos aquíferos, rios e mares (Food and Agriculture Organization - FAO, 2020).

O mau uso do solo pela agricultura, pecuária e indústrias causam impactos negativos nos ecossistemas ambientais, pois as sociedades, ao buscarem esses recursos naturais para satisfazerem suas necessidades fisiológicas e melhorarem a qualidade de vida, começaram a degradar o meio ambiente, o que nos remete a necessidade de buscarmos uma gestão sustentável

do solo, pois o uso inadequado, assim como a exploração exaustiva dos recursos ambientais já levou diversas sociedades a entrarem em colapso, devido ao suicídio ecológico ou degradação irreversível do solo (DIAMOND, 2007).

A preocupação internacional com a proteção e manutenção do solo, tem destaque com as ações dos países europeus que em 2002 lançaram as bases diretivas e políticas ambientais futuras. A FAO em 2013 realizou assembleia geral em sua sede em Roma, lançando as bases para a formação de uma parceria global de solos, a qual visa aumentar a gestão sustentável mundial do solo, através do Painel Intergovernamental Técnico de Solos como autoridade global para fornecer pareceres científicos e técnicos sobre os recursos do solo, de modo a contribuir para uma agenda global de desenvolvimento sustentável (PÉREZ, et al., 2016).

A ONU em 2015 reconheceu a importância do solo como recurso para a sustentabilidade da vida e estabeleceu 2015 como Ano Internacional dos Solo (FAO, 2020).

No Brasil, a legislação sobre uso e conservação de solos agrícolas encontra-se dispersa em diversas leis ordinárias e decretos regulamentadores, os quais muitos não foram implantadas em sua plenitude no sistema jurídico, o que demonstra deficiência e a dificuldade de acesso aos dados de solos no país (POLIDORO, et al., 2016).

Diante do impasse legislativo e em atendimento ao Acórdão do Tribunal de Contas da União (nº 1942/2015) foi elaborado o Programa Nacional de Solos (PronaSolos) em 2015, visando dar suporte a legislação e a gestão dos levantamentos da base de dados, possibilitando a transferência de tecnologia para adequar e aumentar o nível de conhecimento dos solos brasileiros, valorizando o manejo sustentável dos recursos naturais, e possibilitando ao país um desenvolvimento agropecuário ordenado e de longo prazo (POLIDORO, et al., 2016).

A proteção dos solos também é respaldada pela Resolução Nº 420 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) de 2009, alterada pela Resolução CONAMA Nº 460 de 2013, que nos guia sobre valores orientadores de substâncias químicas na qualidade do solo, subsolo e da água subterrânea, através de diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas, as quais devem ser estudadas com base em valores orientadores de qualidade, determinados com a interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos sem influência antrópica (BRASIL, 2009 e 2013).

No entanto, a resolução não especifica quais devem ser os valores orientadores de referência de qualidade, pois os elementos metálicos dependem da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e grau de desenvolvimento dos solos, a qual é diferente e específico em cada região, tornando imprescindível a determinação de níveis de base de solos

para determinação de valores orientadores de qualidade de solo para cada região, visto que o solo não é homogêneo. (BIONDI, 2011; BRASIL 2009, 2013).

A proteção dos solos está ligada diretamente com a proteção das águas e do meio ambiente, pois o equilíbrio ambiental entre os solos e as florestas é primordial para o sustento da vida biológica, produtividade agrícola mundial, qualidade e proteção das águas superficiais e subterrâneas, armazenamento e reciclagem de nutrientes para as plantas e proteção de sítios arqueológicos por estar pouco sujeito a processos de degradação (BRASIL, 2009; BRASIL, 2013).

A proteção preventiva do solo é abordada no artigo terceiro da Resolução N° 420/2009 do CONAMA, onde a manutenção da sua funcionalidade com o objetivo de restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos nas legislações do país é justificada pela serventia do solo como meio básico para a sustentação da vida e do habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos vivos (BRASIL, 2009; BRASIL, 2013).

Em solos sem cobertura vegetal, podem ocorrer mais comumente a perda dos nutrientes, aumentando sua capacidade criar ravinas, voçorocas, movimentações de grandes quantidades de massa de solo, inundações e transbordamento de rios e lagos, levando os solos a perda de suas funções ecológicas, o que pode ser evitado adotando-se boas práticas de conservação do solo (SILVA, 2014)

A Política Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Paraná (PLERH/PR) instituída com a Lei nº 12.726/1999 é mais uma ferramenta quando o assunto é proteção, gestão, usos e planejamento, pois ela tem como princípios a adoção da bacia hidrográfica como unidade de planejamento, usos múltiplos, reconhecendo a água como bem finito e vulnerável e ainda seu valor econômico e a gestão participativa e descentralizada, influenciando diretamente na proteção e preservação dos solos e meio ambiente (PARANÁ, 1999).

No Brasil os debates ambientais sobre a preservação, proteção e gestão do meio ambiente também foram impulsionados pela lei estadual 12.726/1999 através do uso do termo “desenvolvimento sustentável”, o qual tem como objetivos assegurar à atual e as futuras gerações a necessária disponibilidade de recursos ambientais em padrões de qualidade adequado aos respectivos usos (PARANA, 1999).

No Estado do Paraná, assim como em outros estados brasileiros as terras foram ocupadas visando apenas desenvolvimento econômico, acarretando desperdício dos recursos naturais ocorrido pelo mau uso da terra (mecanização intensiva, uso abusivo de fertilizantes e defensivos) levando a crescente demanda por estudos sobre a qualidade dos solos com base na determinação dos teores dos metais em solos de florestas sem influência antrópica.

Para definição de valores de referência de qualidade ambiental no Paraná, temos os trabalhos pioneiros de Melo *et al.* (2017) na Planície Litorânea do Estado do Paraná, Bocardi (2019) e Bocardi *et al.* (2020) na Bacia do Paraná III e Cortivo (2019) no entorno da Parque Nacional do Iguaçu – PR.

2.2 PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Os parâmetros de caracterização para fins de fertilidade do solo são determinados nas amostras provenientes da camada arável do solo, a qual é passível de modificações através de adubações e calagens (RAIJ, 1981).

A fertilidade do solo é influenciada por diferentes concentrações dos nutrientes e pode ser dividida em fertilidade natural, atual, potencial e operacional (SALDANHA, 2016).

Fertilidade natural quando tem origem através do processo de formação do solo, juntamente com as ações do tempo e de organismos. Fertilidade atual quando ocorre posteriormente a ações antrópicas de manejo, correção da acidez e adubação mineral ou orgânica. Fertilidade potencial que pode estar ligada a características do tipo solo e limitar a disponibilidade de nutrientes das plantas. E ainda a fertilidade operacional que ocorre após a determinação dos teores de nutrientes presentes no solo, a qual nem sempre é a mesma que a natural ou a atual, mas estão relacionadas (SALDANHA, 2016).

Quando se refere a análise do solo existem diversos parâmetros físicos e químicos que podem ser avaliados conforme o objetivo da pesquisa, visto que a avaliação da condição natural do solo sem alteração antrópica é a mais indicada na definição níveis de base dos solos (RAIJ, 1981; BRASIL, 2009).

A análise dos parâmetros com o objetivo de definir valores orientadores de qualidade do solo, e obter níveis de base, é discutida por autores como Casarini, (2001); Fadigas *et al.* (2006); Brasil (2009); Brasil (2019); Santos (2013); Biond (2011); Preston *et al.* (2014); São Paulo (2014); Melo *et al.* (2017); Cassol (2018); Bocardi *et al.* (2018); Bocardi (2019); Cortivo (2019), Roos (2021), os quais tem relatado como necessária a análise da condição textural no contexto das análises físicas, bem como a suas correlações com os íons metálicos, matéria orgânica e pH obtidos por meio dos parâmetros químicos.

A textura do solo é uma característica permanente e por isso tem grande importância no comportamento e utilização agrícola do solo, uma vez que influencia em diferentes

propriedades dos solos como a capacidade de troca de cátions, sorção de íons, teor de MO, retenção, disponibilidade e movimento da água no solo (RIBEIRO, et al., 2012).

A textura refere-se à proporção das frações granulométricas (areia, silte e argila) e podem estar associadas ao material de origem (basalto ou arenito), ao grau de desenvolvimento pedogenéticos (adições, perdas, transformações e translocações, desencadeados pela interação dos fatores ambientais: material de origem, clima, biota, relevo, tempo) de cada tipo de solo ou ainda pela posição do solo na vertente (RIBEIRO, et al., 2012).

A granulometria do material de origem é a principal variável determinante da textura do solo como aponta Ribeiro et al. (2012), onde um arenito irá gerar solos arenosos, mesmo sob condições de intemperismo intenso, pois o quartzo é um mineral muito resistente, e por outro lado rochas ígneas básicas, como o basalto, originarão solos argilosos graças aos baixos teores de quartzo.

A textura é uma característica permanente e o uso agrícola ou florestal (mata) não altera a textura do solo (exceto nos casos de mistura de um material de solo com textura diferente através de ações antrópicas de adição), ou através dos processos pedogenéticos como iluviação, erosão e intemperismo dos minerais, que atuam durante muito tempo, e podem modificar a textura do horizonte de um solo (BRADY; WEIL, 2013).

A textura do solo é uma das características mais estáveis do solo e apresenta forte correlação com o material de origem, com a localização espacial e nível de desenvolvimento pedogenético (RAIJ, 1981; BRADY; WEIL, 2013).

Para saber o grupamento textural ou classe textural do solo é necessário realizar a análise granulométrica, a qual refere-se a determinações das proporções relativas das frações de argila, silte e areia do solo (EMBRAPA, 2013).

A condição granulométrica do solo, também pode influenciar na capacidade de armazenamento de nutrientes, sendo geralmente baixa na fração areia, média a alta nas frações de silte e alta na fração argila fazendo com que este retenha mais nutrientes devido ao aumento da superfície exposta das partículas (superfície específica de natureza coloidal) que tem alta capacidade de retenção dos cátions, assim como a matéria orgânica do solo (RAIJ, 1981).

As classes de textura procuram definir diferentes combinações de areia, silte e argila, conforme o triângulo textural que define a textura do solo como:

- Arenosa quando o material contém teor de areia menos teor de argila $> 700 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Textura média quando o material possui menos de $350 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de argila e mais de $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de areia, excluídas as classes texturais areia e areia franca;

- Textura argilosa em material com conteúdo de argila entre $350 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $600 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Textura muito argilosa em material com conteúdo de argila superior a $600 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Textura siltosa em material com menos de $350 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de argila e menos de $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de areia (EMBRAPA, 2018).

A textura do solo pode ter grande influência no teor de matéria orgânica (MO) no solo, sendo baixo na fração areia (pela rápida decomposição da MO), médio a alto no silte, e alto a médio na argila (pela lenta decomposição da MO). Em relação ao potencial de acidez, também pode se verificar interações diretas. A resistência a mudança de pH é comumente baixa na areia, média no silte e alta na argila (RIBEIRO, et al., 2012).

Segundo Raij (1981) os teores de matéria orgânica do solo (MOS) são maiores em solos argilosos e assim como eles também são responsáveis em grande parte pela capacidade de troca de cátions, e poder tampão.

A MOS, refere-se a todos os compostos que contêm matéria orgânica no solo, a qual é produzida principalmente pelas plantas, através da conversão do CO_2 atmosférico em compostos contendo carbono durante a fotossíntese. Podendo ser composta também por resíduos de animais e vegetais em diferentes estágios de transformação, e estar associados a fração mineral do solo (PES, et al., 2015; EMBRAPA, 2017).

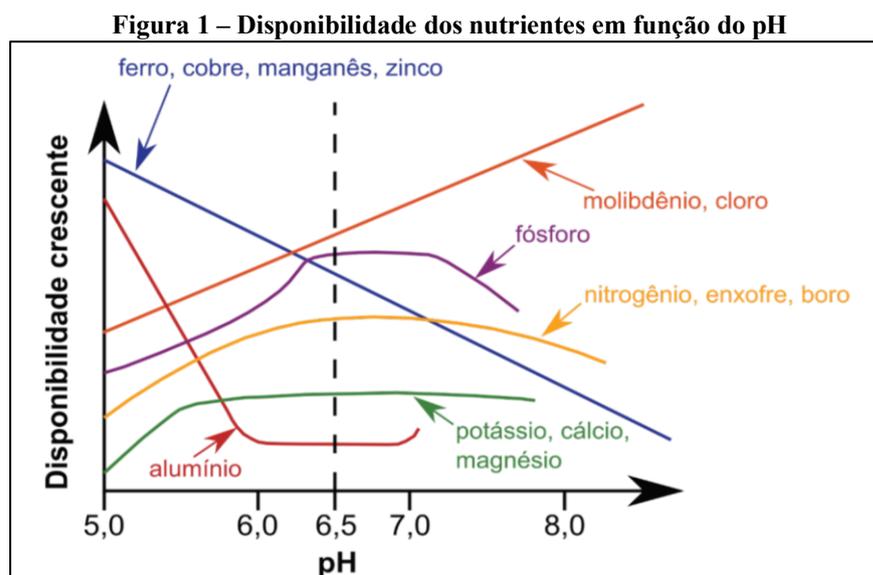
Nas propriedades físicas os compostos orgânicos que constituem a MOS participam das ligações entre as partículas individuais do solo (areia, silte e argila), atuando como agentes cimentantes dos agregados, contribuindo para o aumento da resistência à erosão, evitando variações de temperatura na camada superficial do solo ao longo do dia. Já nas propriedades biológicas os compostos de carbono da MOS são a principal fonte de energia e nutrientes para os organismos do solo (PES, et al., 2015).

A acidez do solo ocorre naturalmente com a influência de diferentes fenômenos, como a ação de chuvas ácidas que fazem com que predominem elementos de reação ácida, a decomposição da matéria orgânica, que libera hidrogênio para a solução, o uso de fertilizantes (como a ureia) e o material de origem que pode ser naturalmente ácido (RAIJ, 1981).

Existem diferentes tipos de acidez no solo, sendo a acidez ativa representada pela concentração de H^+ livres na solução do solo, e a acidez potencial representando maior parte da acidez do solo (H^+ e Al^{3+}) que deve ser neutralizada pela correção do solo através da adição de material corretivo, como carbonatos de cálcio e magnésio (PES, et al., 2015).

O potencial hidrogeniônico (pH) representa as concentrações (quantidade) de íons de hidrogênio (H^+) existentes em solução solo, indicando o estado de acidez, neutralidade ou alcalinidade do material dos solos, onde pH (solo/água 1:2,5) de <4,3 é extremamente ácido, pH entre 4,3 a 5,3 é fortemente ácido, pH de 5,4 a 6,5 é moderadamente ácido, pH de 6,6 a 7,3 é praticamente neutro, pH de 7,4 a 8,3 é moderadamente alcalino e pH >8 é fortemente alcalino conforme as classes de reação dos solos (EMBRAPA, 2018).

Na maior parte dos solos brasileiros o pH é naturalmente abaixo de 5,0, o que torna imprescindível a sua correção para 5,5, 6,0 ou 6,5 a depender da exigência da cultura, pois o pH está relacionado diretamente com aumento ou redução da disponibilidade de nutrientes no solo, e a maioria das culturas se desenvolvem melhor quando o pH do solo está entre 6,0 e 6,5 conforme observado na figura 1 (SALDANHA, 2016).



Fonte: adaptado de Saldanha (2016) e Malavolta (1979).

O teor de alumínio, ferro, cobre, manganês e zinco são prejudiciais no desenvolvimento da planta, quando estão em elevadas concentrações e em pH menor que 6. Já na faixa de pH entre 6,0 e 6,5 apresentam baixa disponibilidade enquanto o molibdênio, cloro e fósforo apresentam disponibilidade crescente ou estável nesta faixa de pH (SALDANHA, 2016).

A falta de fósforo limita o crescimento da planta, pois ele tem a função de fazer o transporte de energia no interior das plantas, tal como a fotossíntese, formação e floração de sementes, resistência a algumas doenças e problemas climáticos, o que o torna elemento essencial na sobrevivência das plantas. Sua disponibilidade no solo é altamente influenciada

por fatores como pH e granulometria. Sua absorção pelas plantas ocorre através do solo e deve ser frequentemente renovado pela decomposição de matéria orgânica e liberado pelos minerais. Sua ocorrência mais característica é na fração argila do solo onde a disponibilidade para as plantas é baixa (PES, et al., 2015).

O fósforo inorgânico tem forte interação com a fração argila, e propensão em formar compostos de solubilidade muito baixa com os cátions de ferro, alumínio e cálcio, por isso sua ocorrência é ligado a esses três íons, onde a adsorção ocorre por um mecanismo sem relação com troca iônica, uma vez que os fosfatos reagem no solo ou são adsorvidos na superfície das partículas, inibindo a ocorrência de concentrações elevadas na solução do solo devido à baixa solubilidade dos fosfatos formados, por isso o solo precisa de correção no pré-plantio (Raij, 1981).

A importância dos parâmetros de caracterização dos solos em amostras livres de contaminação antropogênica, está em permitir o conhecimento dos parâmetros físico-químicos através determinação dos níveis de base natural para solos de uma determinada região, conforme estudos de Casarini, 2001; Fadigas et al. (2006); Brasil (2009); Brasil (2019); Santos (2013); Biond (2011); Preston *et al.* (20140); São Paulo (2014); Melo *et al.* (2017), onde o resultado da interação dos íons metálicos como (ferro, manganês, cobre, zinco, cálcio, magnésio, potássio e alumínio e outros) com a granulometria, o pH, MOS, o teor de carbono orgânico, o fósforo, a capacidade de troca catiônica e a saturação por bases, compõem os indicadores de qualidade do solo.

A classificação dos solos pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), permite explicar o conceito de solos que podem ser empregados para fins agrícolas e não agrícolas. O termo “solo agrícola” refere-se àquele com condições físico-químicas para o plantio de culturas em geral, apresentando fertilidade necessária para o desenvolvimento delas. Essa denominação está condicionada, além da camada orgânica, pela presença dos nutrientes essenciais para as plantas (MENDONÇA, 2006).

2.3 ÍONS METÁLICOS DISPONÍVEIS EM SOLOS

Os solos possuem naturalmente nutrientes que permanecem a disposição das plantas, ou seja, os íons metálicos disponíveis que se referem aos valores naturais dos elementos metálicos encontrados em solos sem interferência antrópica e disponíveis para absorção pelas plantas, os quais estão associados ao material de origem dos solos (RAIJ, 1981).

Os íons metálicos disponíveis ou cátions trocáveis, são íons carregados positivamente, como o cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), cobre (Cu^{2+}) e o zinco (Zn^+), e são mantidos nos solos pela argila carregada negativamente, assim como por partículas de matéria orgânica no solo, através de forças eletrostáticas (partículas negativas da argila atraem os cátions positivos). Os cátions das partículas do solo são facilmente trocáveis com outros cátions, resultando em sua disponibilidade para as plantas (RAIJ, 1981; EMBRAPA, 2017).

Os íons metálicos no solo podem ser de origem natural, através de minerais em rochas, ou antropogênicos, através da poluição (DOMINGUES, 2009).

Os elementos metálicos influenciam diretamente no desenvolvimento das plantas e, portanto, são classificados em macronutrientes, quando exigidos em maiores quantidades (N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Mo, B, Cl, Ni e Zn) adsorvidos em menor quantidade pelas plantas (NOVAIS et. al, 2007).

A resolução 420/2009 do CONAMA definiu alguns valores orientadores para as substâncias nos solos, sendo Valores de Prevenção (VP) a concentração limite de determinada substância no solo, capaz de sustentar as funções principais; e Valores de Investigação (VI) agrícola, residencial e industrial, a concentração da substância no solo, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, conforme tabela 1 (BRASIL, 2009).

Tabela 1 – Valores orientadores para substâncias inorgânicas nos solos, conforme a Resolução 420/2009 do CONAMA

Substâncias Inorgânicas	VQRs	Solo ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de peso seco)			
		Prevenção	Investigação		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio	E	-	-	-	-
Cobre	E	60	200	400	600
Ferro	E	-	-	-	-
Manganês	E	-	-	-	-
Zinco	E	300	450	1.000	2.000

Legenda: E – a ser definido pelo Estado.

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2009.

Os Valores de Referência de Solos (VRQs) são determinados com base em interpretação estatística de determinada substância no solo ou água subterrânea, acima da qual existem riscos diretos e indiretos a saúde humana (BRASIL, 2009).

Os VRQs, VP e VI para várias substâncias é observado na Resolução 420, e ambas deveriam ter sido estabelecidas pelos órgãos ambientais competentes dos Estados até dezembro de 2014, conforme orientações dos procedimentos para VRQs da Resolução 420/2009, que são

essenciais para definição de áreas contaminadas, no entanto o trabalho além de demorado é custoso e vem sendo feito em menor escala por pesquisadores do País (BRASIL, 2009).

Os levantamentos existentes no Brasil de VRQs dos teores de íons metálicos para solos brasileiros demonstram que a depender da classe de solo, material de origem, poluição antrópica, bem como outros fatores, ocorrerá diferentes teores de cada elemento conforme a região do estudo.

A tabela 2 apresenta alguns VQRs para solos brasileiros, onde é possível verificar os elementos analisados e a diferença entre teores a depender da região.

Tabela 2 – VQRs de solos brasileiros

Íons Metálicos:	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	K	Al	Fe
	----- mg · g ⁻¹ -----			----- g · kg ⁻¹ -----				
RN ⁽¹⁾	-	18,0	9,4	-	-	-	-	-
ES* ⁽²⁾	-	22,6	5,6	-	-	-	-	-
MG ⁽³⁾	319,5	26,5	23,2	-	-	-	8,8	66,4
MG ^(3a)	-	46,5	49,0	-	-	-	-	-
SP ⁽⁴⁾	-	60,0	35,0	-	-	-	-	-
MT e RO ⁽⁵⁾	-	6,8	16,5	-	-	-	-	-
PR –Litoral ⁽⁶⁾	-	30,4	12,1	-	-	-	-	-
RS ⁽⁷⁾	-	81,4	100,0	-	-	-	-	-
PE ⁽⁸⁾	155,5	22,5	7,2	-	-	-	-	16,1
PR – BP3 ⁽⁹⁾	1461,1	48,5	80,9	1,8	0,6	0,2	9,3	19,1
PR – RBSH ⁽¹⁰⁾	-	35,0	69,4	-	-	-	-	-

Legenda: * Resultados obtidos a partir da extração total, os demais são pseudo-totais.

(1) – Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014). (2) – Espírito Santo (PAYE, 2010). (3) – Minas Gerais (CAIRES, 2009). (3a) – Minas Gerais (COPAM, 2010). (4) – São Paulo (SÃO PAULO, 2014). (5) – Mato Grosso e Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2013). (6) – Planície Litorânea do Paraná (MELO et al., 2017). (7) – Solos basálticos do Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018). (8) – Pernambuco (BIONDI et al., 2011). (9) – Bacia do Paraná III (BOCARDI, 2019). (10) – Refúgio Biológico de Santa Helena (ROOS, 2021).

Fonte: Compilação a autora (2021).

Segundo Domingues (2009), os teores metálicos nos solos são importantes indicativos de sua qualidade, mas não refletem sua disponibilidade, uma vez que os parâmetros complementares (pH, textura, CO e MO) também afetam os teores de metais no solo.

As interações dos íons com a textura do solo variam bastante, a depender da sua área superficial específica, pois as superfícies variam em propriedade como a CTC e o tipo de carga dominante (+, -) que determinam o tipo de ligação com as partículas, onde a interação entre superfícies de microrganismos e coloides afetam a sobrevivência de plantas e ecologia microbiana, podendo ser removidos pela água por exemplo (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

A textura argilosa do solo possui propriedades coloidais e são carregadas negativamente, influenciando diretamente a atividade microbiana, assim como a retenção da água, a formação de agregados, a adsorção de metaloides tóxicos, atuando como tampão, a concentração e troca de nutrientes orgânicos e inorgânicos, assim como a absorção dos íons e absorção de H^+ (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Os íons de Fe, Mn e Zn são menos disponíveis em valores de pH acima de 7,0. Fe, Al, e Mn atinge níveis tóxicos em valores de pH menores que 5,0, já em valores altos de pH esses íons estão menos disponíveis. Quanto maior a elevação dos teores de Al, maior o impacto negativo nos processos germinativos (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

O conjunto de informações físico-químicas, apresentam grande variação em função de um conjunto de fatores naturais e/ou antrópicos. No contexto da Bacia do Piquiri ainda não foram realizados levantamentos com esse viés, fato que torna imprescindível a formulação de novas pesquisas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar as características físico-químicas em solos sob cobertura vegetal natural e solos agrícolas na Bacia Hidrográfica do Baixo Piquiri - PR.

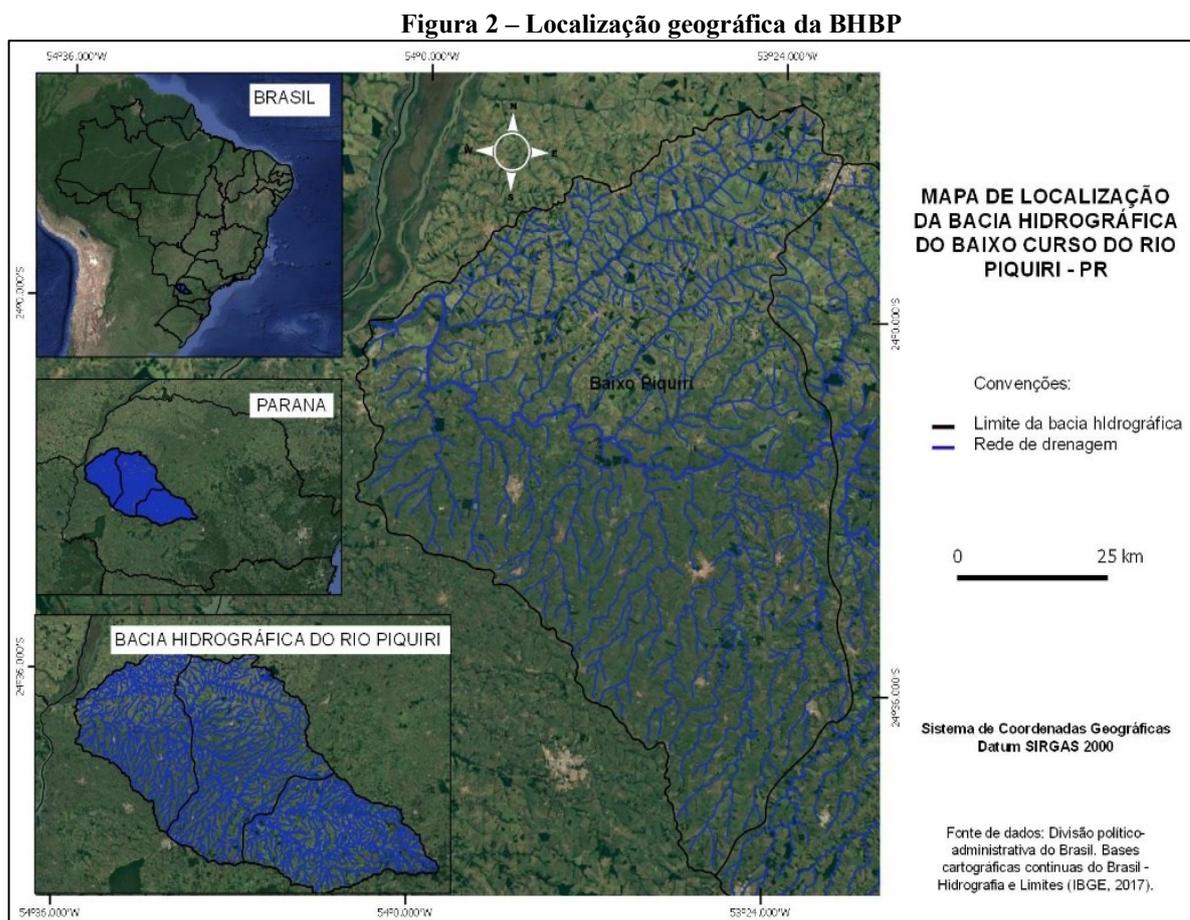
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os solos através das análises de pH, carbono orgânico, matéria orgânica, fósforo disponível, capacidade de troca de cátions e granulometria;
- Determinar os íons metálicos disponíveis nos solos sob áreas de mata nativa e áreas agrícolas adjacentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do Rio Piquiri é a terceira maior bacia em área física do Estado do Paraná, com 24.171 km², e localiza-se no quadrilátero formado pelas coordenadas geográficas aproximadas de 23°38' e 25°19' de latitude Sul e 51°37' e 54°07' de longitude Oeste, conforme a base de dados do SEMA (2010). Já o baixo curso do rio Piquiri está localizado no quadrilátero das coordenadas geográficas aproximadas de 23°30' e 24°43' de latitude Sul e 53°09' e 54°07' de longitude Oeste (figura 2).



Fonte: A autora (2021).

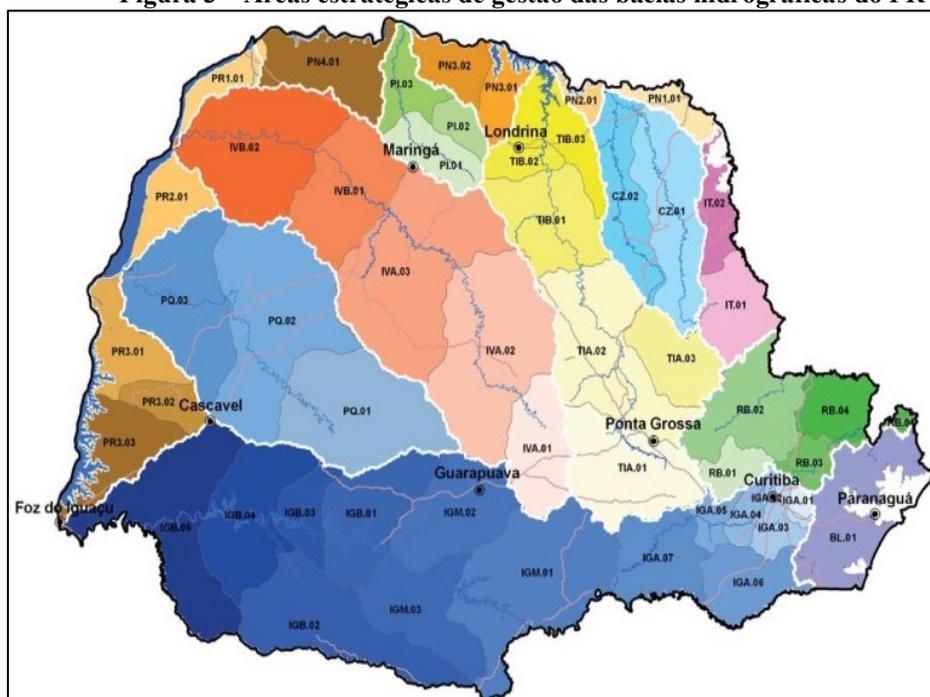
Seu principal curso é o rio Piquiri, com sua nascente no Terceiro Planalto paranaense, localidade do Paiquerê, município Campina do Simão, em altitudes da ordem de 1040 metros,

na região centro-sul do Estado, e sua foz junto ao Rio Paraná (municípios de Altônia na margem direita e Terra Rocha na margem esquerda) a 220 metros de altitude.

A bacia hidrográfica do Piquiri ocupa cerca de 12% da área do Estado do Paraná, população de 609.473 habitantes, equivalente a aproximadamente 6% do total do estado (SEMA, 2010).

A bacia hidrográfica do Piquiri, se subdivide em três áreas denominadas de Alto Piquiri (PQ1), Médio Piquiri (PQ2) e Baixo Piquiri (PQ3). A divisão encontra-se fundamentada em condicionantes como: localização dos principais mananciais de abastecimento de água, rede de monitoramento existente, presença de indústrias, usinas hidrelétricas e unidades aquíferas. A área de estudo selecionada situa-se no setor denominado de Baixo Piquiri, conforme apresentado no mapa de áreas estratégicas de gestão de bacias hidrográficas do Estado do Paraná na figura 3 (SEMA, 2010).

Figura 3 – Áreas estratégicas de gestão das bacias hidrográficas do PR



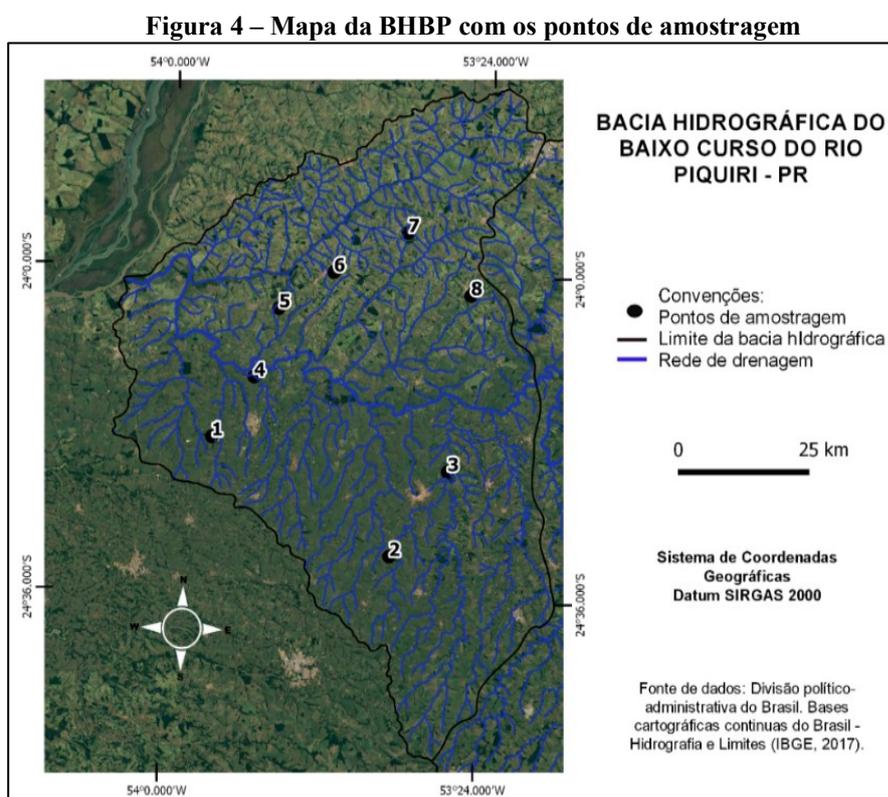
Fonte: SEMA, 2010.

A BHBP apresenta do ponto vista físico-natural duas diferentes condições geológicas formadas por rochas ígneas do Grupo Serra Geral e por rochas sedimentares do Grupo Caiuá (MINEROPAR, 2001). Em termos pedológicos predominam as classes de Latossolos, Nitossolos e Argissolos (EMBRAPA, 2008). O relevo regional apresenta-se como ondulado e suave ondulado.

Em termos de uso e cobertura da terra observam-se dois modelos de uso e cobertura na bacia. Na porção sul ocorrem principalmente usos agrícolas voltados aos cultivos de soja e milho, sobretudo nos setores onde ocorrem solos argilosos. Na porção norte da bacia observam-se principalmente o uso da pastagem associada a condição de solos de textura média e arenosa. As diferenças em termos de uso e manejo, bem como das condições pedológicas e geológicas da bacia apresenta como limite natural o próprio rio Piquiri que delimita as duas principais características ambientais da paisagem na bacia.

Visando representar a diversidade geoambiental da BHBP foram amostrados oito pontos agrícola e oito pontos em áreas de mata no setor do Baixo Piquiri (PQ3). Os pontos foram selecionados buscando representar as duas condições litológicas regionais (formações basálticas e areníticas), os dois usos principais (florestal e agrícola) e, também, a condição pedológica, com as classes de solos principais (Latossolo, Nitossolo e Argissolo).

A figura 4 apresenta a hidrografia do Baixo Piquiri com a seleção dos pontos de análise para realização das coletas de amostragens de solo, sendo oitos amostras coletadas sob áreas de mata e oito sob áreas agrícolas adjacentes. No ponto 1 foi coletado as amostras: M1 e A1, ponto 2: M2 e A2, ponto 3: M3 e A3, ponto 4: M4 e A4, ponto 5: M5 e A5, ponto 6: M6 e A6, ponto 7: M7 e A7, ponto 8: M8 e A8 totalizando dezesseis amostras coletadas.



Fonte: A autora (2021).

4.2 ELABORAÇÃO DOS MAPAS TEMÁTICOS

Os mapas foram elaborados em ambiente SIG, no software de livre acesso QGIS 2.18.26 (versão estável) com o Sistema de Referências de Coordenadas EPSG (Grupo de Pesquisa Petrolífera Europeia) código 4674 e projeção/DATUM SIRGAS 2000 a fim de obter a caracterização geoambiental da área de estudo, com a elaboração dos mapas com as classes de solos, hidrografia e geologia. A delimitação da bacia hidrográfica do baixo curso do rio Piquiri foi realizada manualmente por meio do processo de vetorização dos divisores de água. Utilizou-se a base de dados cartográficos obtidos do IBGE por meio de digitalização das cartas nas escalas de 1:250.000 das regiões de Pérola, Umuarama, Guaíra, Palotina, Goio-erê, Ubitatã, Toledo e Cascavel.

A elaboração do mapa de solos foi realizada com base no mapeamento de solos do Estado do Paraná (BHERING et al., 2007). Com auxílio do software QGIS foram definidas as classes de solo até o 2º nível categórico do SiBCS, o qual apresentou as classes: Argissolo Vermelho, Latossolo Vermelho, Nitossolo Vermelho.

4.3 DEFINIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DO SOLO

Os pontos amostrais foram selecionados na BHP em locais com remanescentes florestais com baixa influência antrópica e em áreas agrícolas em suas adjacências, de modo a abrangerem as classes de solo do segundo nível categórico de classificação da Embrapa (2018) em dois diferentes materiais de origem, sendo eles: arenito e o basalto.

Utilizou-se o mapa da geologia da Bacia Hidrográfica do Piquiri (IAP, 2008) disponibilizado pelo Consórcio Piquiri na seleção dos pontos amostrais conforme a abrangência das formações rochosas na área de estudo delimitada.

A definição da rota foi realizada considerando a acessibilidade ao local de amostragem, evitando pontos próximos as margens das estradas, construções e rios. Utilizou-se mapas confeccionados no *software* Qgis 2.18, da geologia, pedologia, uso, cobertura, e ainda mapas rodoviários do programa do *Google Earth online*.

A seleção dos pontos seguiu a metodologia de Abrahão, et al. (2013), respeitando o mínimo de 100 m para rodovias asfaltadas de menor fluxo e 50 m de rodovias vicinais de terra.

Em solos de origem no arenito foi definido a coleta de oito amostras, sendo quatro em áreas agrícolas e quatro em áreas de mata adjacentes, de modo a abranger as classes de solo:

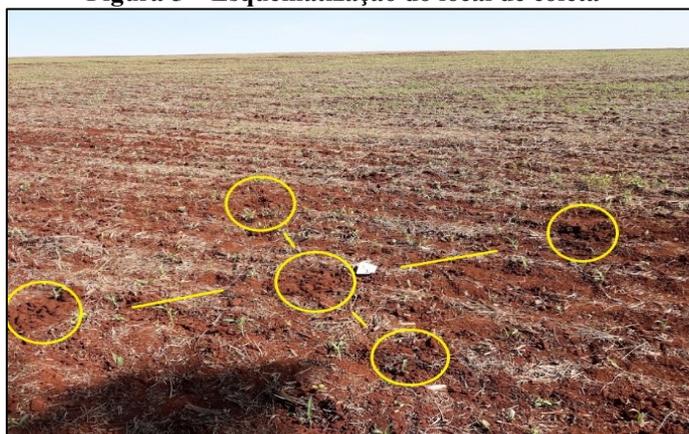
Latossolo Vermelho (LV) e Argissolo Vermelho (PV) nas Formações Goio-Erê do Grupo Caiuá e Formação Rio Paraná do Grupo Caiuá.

Nos solos de origem basáltica foi definido a coleta de oito amostras, sendo quatro em áreas agrícolas e quatro em área de mata adjacentes, abrangendo as classes de solo Latossolo Vermelho (LV) e Nitossolo Vermelho (NV) na Formação Serra Geral do Grupo São Bento.

4.4 PROCEDIMENTOS PARA COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS

As coletas foram realizadas adotando os procedimentos de manuseio, preservação, acondicionamento e transporte de acordo com o manual de coleta de solo, para valores de referência de Abrahão et al. (2013), onde para a obtenção das amostras, fez-se a limpeza da área de coleta, retirando serapilheira e vegetação rasteira com uso de enxadão de aço inoxidável. Em sequência coletaram-se cinco amostras em pontos equidistantes de um metro (figura 5), em profundidade de 0 a 20 cm, com uso de pá de aço inoxidável para as amostras orgânicas e colher plástica para as amostras inorgânicas. Após, procedeu-se a homogeneização das subamostras, formando uma amostra composta.

Figura 5 – Esquemática do local de coleta



Fonte: A autora (2021).

As amostras destinadas as análises inorgânicas foram acondicionadas em recipientes plásticos com tampa e capacidade de 2,5 kg. Já para as análises orgânicas as amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio com tampa e capacidade de 2,5 kg. Ambas as amostras foram transportadas em caixas térmicas separadas a fim de evitar contaminação.

Em campo, foi preenchida uma ficha de coleta para cada ponto, a fim de identificar e caracterizar as coordenadas geográficas, a geologia, o município, as classes de solos e uso e cobertura da terra (tabela 3).

Tabela 3 – Informações de campo dos pontos de coleta

Ponto	Amostra	Coordenadas geográficas	Geologia	Município	Classes dos Solos	Uso dos Solos
1	M 1	S 24°18.351' W 053°54.404'	Formação Serra Geral - Basalto	Palotina	LV	Mata nativa
1	A 1	S 24°18.330' W 053°54.393'	Formação Serra Geral - Basalto	Palotina	LV	Lavoura de Milho
2	M 2	S 24°31.304' W 053°34.441'	Formação Serra Geral - Basalto	Assis Chateaubriand	LV	Mata nativa
2	A 2	S 24°31.297' W 053°34.487'	Formação Serra Geral - Basalto	Assis Chateaubriand	LV	Lavoura colhida
3	M 3	S 24°23.132' W 053°27.556'	Formação Serra Geral - Basalto	Assis Chateaubriand	NV	Mata nativa
3	A 3	S 24°23.143' W 053°27.575'	Formação Serra Geral - Basalto	Assis Chateaubriand	NV	Lavoura de Milho
4	M 4	S 24°12.006' W 53°50.260'	Formação Serra Geral - Basalto	Palotina	NV	Mata nativa
4	A 4	S 24°12.046' W 053°50.233'	Formação Serra Geral - Basalto	Palotina	NV	Lavoura de Soja
5	M 5	S 24°04.024' W 053°47.466'	Formação Rio Paraná - Arenito	Francisco Alves	LV	Mata nativa
5	A 5	S 24°03.977' W 053°47.482'	Formação Rio Paraná - Arenito	Francisco Alves	LV	Lavoura de Milho
6	M 6	S 24°00.153 W 053°41.665	Formação Rio Paraná - Arenito	Iporã	LV	Mata nativa
6	A 6	S 23°59.884' W 053°41.290'	Formação Rio Paraná - Arenito	Iporã	LV	Lavoura de Mandioca
7	M 7	S 23°55.869' W 053°33.207'	Formação Rio Paraná - Arenito	Cafezal	PV	Mata nativa
7	A 7	S 23°55.893' W 053°33.173'	Formação Rio Paraná - Arenito	Cafezal	PV	Preparo p/ Lavoura
8	M 8	S 24°02.078' W 053°25.917'	Formação Goio-Erê - Arenito	Alto Piquiri	PV	Mata nativa
8	A 8	S 24°02.066' W 053°25.888'	Formação Goio-Erê - Arenito	Alto Piquiri	PV	Lavoura de Milho

Legenda: A - amostra coletada em área de Agricultura, M - amostra coletada em área de mata, LV – Latossolo Vermelho, NV – Nitossolo Vermelho, PV – Argissolo Vermelho.

Fonte: A autora (2021).

Foram coletadas oito amostras de solos de áreas de florestas nativas preservadas e livre de influência antrópica (sendo 4 amostras no setor Norte da BHBP e quatro amostras no setor Sul). Coletou-se também oito amostras de solos em áreas agrícolas adjacentes aos pontos de coleta das áreas de mata (sendo quatro amostras no setor Norte da BHBP e quatro amostras no setor Sul).

No setor Sul da BHBP as amostras de solos foram originadas sob a influência da litoestratigrafia do basalto nos pontos (amostras M1 – A1, M2 – A2, M3 – A3, M4 – A4), enquanto no setor Norte das amostras de solos foram originadas sob a influência da litoestratigrafia do arenito (amostras M5 – A5, M6 - A6, M7- A7 e M8 – A8).

Foram coletadas amostras dos Latossolos Vermelhos do basalto (M1 – A1, M2 – A2), e dos Latossolos Vermelhos do arenito (amostras M5 – A5, M6 – A6) nas áreas de solos oriundos do arenito.

Nos Nitossolos Vermelhos de origem basáltica nos pontos 3 e 4 (amostras M3, M4, A3 e A4).

Já nos Argissolos foram coletadas amostras nos pontos 7 e 8 (amostras M7, M8, A7 e A8), nas áreas de solos oriundos do arenito.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO

Após coleta, as amostras foram transportadas ao laboratório para serem submetidas a secagem ao ar livre a temperatura ambiente, minimizando ao máximo possíveis efeitos de transformações nas amostras dos solos, pois o armazenamento inadequado em ambientes úmidos ou de alta temperatura podem afetar diretamente o resultado das determinações de pH (índice de acidez).

A separação da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) foi realizada conforme metodologia da Embrapa (2017), iniciando-se pelo destorroamento manual, peneiramento em peneira com abertura 2 mm de aço inox e armazenamento em recipiente de vidro para as amostras destinadas as análises orgânicas (TFSA destinado a análise do carbono orgânico exemplificado na figura 6), e recipiente plásticos para armazenamento das amostras destinadas as análises inorgânicas (acidez potencial, fósforo, cálcio, magnésio e potássio) .

Figura 6 – Destorroamento e peneiramento das amostras

Fonte: A autora (2021).

Todas as amostras de solos da BHBP foram analisadas seguindo o manual de métodos de análise de solos da Embrapa (2017), conforme demonstrado na tabela 4.

Tabela 4 – Análises físico-químicas dos solos da BHBP

Análises	Solução Extratora
pH	KCl e H ₂ O
Carbono Orgânico	Dicromato de sódio
Matéria Orgânica	fator 'Van Bermmelen' = CO · 1,72
Granulometria	NaOH (agente dispersante)
P ⁺ , K ⁺	Mehlich 1
Acidez potencial	KCl 1 mol · L ⁻¹
Al ³⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	KCl 1 mol · L ⁻¹

Fonte: Embrapa (2017)

A análise granulométrica, foi realizada através do método da pipeta (figura 7).

Figura 7 – Análise granulométrica

Fonte: A autora (2021).

O teor de fósforo disponível para as plantas, foi determinado em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-IOES).

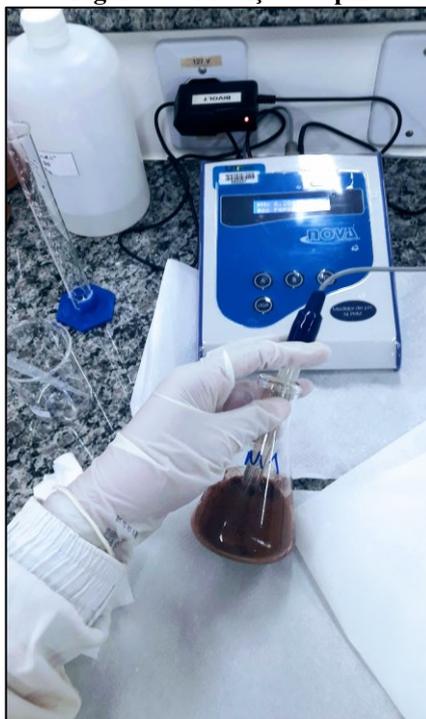
O somatório de bases trocáveis de cálcio, magnésio e potássio (S), foi realizado somando-se as bases, onde $S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+}$.

A capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7 ou CTC total, foi realizada através da soma do valor S, mais a acidez potencial, onde $CTC = Valor\ S + acidez\ potencial$.

O percentual de saturação por bases (V%) foi calculado multiplicando-se por 100 o valor S, e seu resultado dividido pela CTC total, onde $V\% = 100 \times S/CTC$.

A medição do potencial hidrogeniônico (pH), foi realizado através da medição eletrodo combinado, imerso em suspensão de solução solo:água e em suspensão solução solo:KCl, ambos na proporção 1:2,5 conforme exemplo da figura 8.

Figura 8 – Medição do pH



Fonte: A autora (2021).

Para a determinação das concentrações dos íons metálicos disponíveis de Cu^{2+} , Zn^{+} , Fe^{2+} , K^{+} e P^{+} do Material de Referência Certificado (MRC) utilizou-se a solução extratora de Mehlich⁻¹ de acordo com o Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 2017), e a leitura foi realizada por espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Os parâmetros instrumentais para análise dos metais são apresentados na tabela 5 (EMBRAPA, 2017).

Tabela 5 – Parâmetros instrumentais para análise de metais por ICP-OES

Metal	Linhas de emissão λ (nm)	Coefficiente de correlação
Cu	327,4	0,9997
Mn	257,6	0,9999
Zn	213,9	0,9999
Fe	238,2	0,9998
K	766,5	0,9997
P	213,6	0,9997

Legenda: ICP-OES – Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado;
 λ (nm) – Comprimento de onda em nanômetros.

Fonte: A autora (2021).

Os valores do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) dos metais foram determinados através das curvas analíticas das amostras do MRC obtidas por ICP-OES, utilizando as equações X e Y, respectivamente (ANVISA, 2017).

$$\text{Equação X: LD} = 3,3 \cdot \frac{s}{a}$$

$$\text{Equação Y: LQ} = 10 \cdot \frac{s}{a}$$

Onde “s” é o desvio padrão das leituras medidas e “ α ” é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica obtida para cada elemento.

As recuperações dos metais foram calculadas a partir do material de referência certificado CRM049 Trace Metals – Sandy Clay 1 da ANAB (ANSI National Accreditation Board – Certificadora Guia ISO34), cuja matriz utilizada são solos dos Estados Unidos.

Para análise estatística dos resultados utilizou-se *software* Statistica® 7.0 e a ferramenta de análise dos componentes principais (ACP) para associar as variáveis em um nível de confiança de 95% e reduzir a dimensão dos dados obtidos

Os parâmetros físicos e químicos foram apresentados através de diagramas do tipo *Box Plot* no *software* Statistica® 7.0, com o intuito de facilitar a interpretação dos resultados através da mediana (tendência central não paramétrica), dispersão (quartis 25% e 75%), valores pontuais máximos e mínimos, valores atípicos (*outliers*) e extremos, nos materiais de origem do solo basalto e arenito da BHBP.

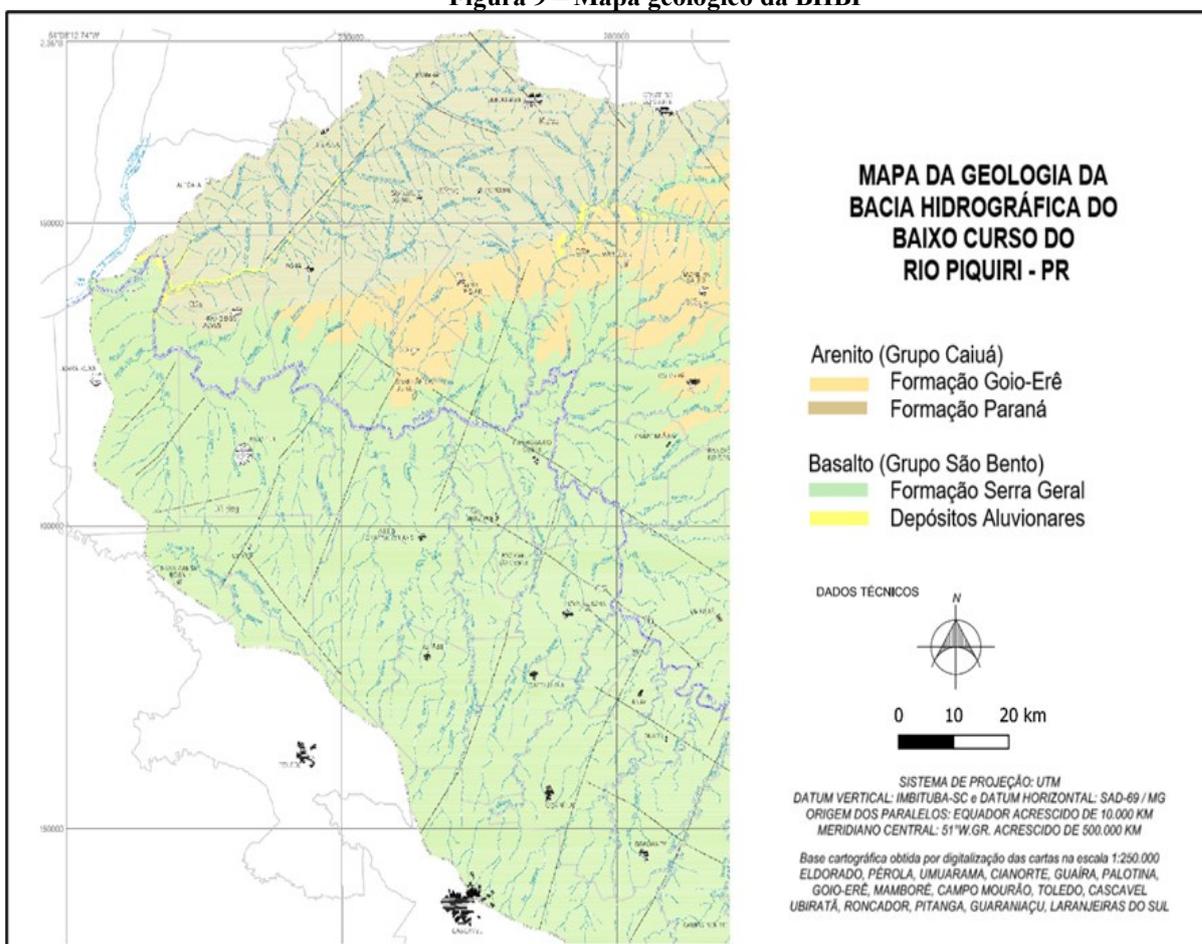
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO GEOAMBIENTAL DA BHBP

A dinâmica geoambiental da Bacia Hidrográfica do Baixo Piquiri (BHBP) encontra-se particularmente associada as variações das condições geológicas e pedológicas. Essas variações de ordem natural apresentam-se como fatores determinantes nas práticas de uso e manejo do solo na bacia.

Do ponto de vista geológico, a BHBP está inserida no terceiro planalto paranaense, na unidade morfoescultural da Bacia Sedimentar do Paraná, onde ao Norte do rio Piquiri predomina a ocorrência de afloramentos estratigráficos do Arenito do Grupo Caiuá, e a Sul do rio Piquiri o afloramento do Basalto do Grupo São Bento, conforme mapa geológico da Bacia do Rio Piquiri (figura 9).

Figura 9 – Mapa geológico da BHBP



Fonte: A autora (2021).

A BHP caracteriza-se por compor dois grandes compartimentos geológicos, abrangendo rochas de origem vulcânica e rochas de origem sedimentar. Na porção sul e leste da bacia, o material de origem compreende as rochas ígneas, formadas pela cristalização do magma vulcânico extrusivo, criando a rocha basalto da formação Serra Geral, sendo que na porção norte verifica-se rochas areníticas sedimentares das formações Paraná e Goio-Erê.

Em relação a condição topográfica, o relevo no baixo curso é suave ondulado, com índice de declividade inferior a 8%, já no médio e alto curso a declividade varia de suave ondulado (<8%) e ondulado (8 – 20%), enquanto as vertentes nos interflúvios apresentam relevo fortemente ondulado (20 – 45%).

Verifica-se também setores com planícies de inundação principalmente nos ambientes próximos a foz do rio Piquiri, formando principalmente ambientes coluviais e aluviais (PAROLIN et al., 2010).

O material de origem formado por rochas ígneas e sedimentares, associado a condição topográfica com relevo planos e ondulados, próximos a foz do rio Piquiri, faz com que a área de estudo apresente um setor de contato geológico, com grande influência na textura do solo.

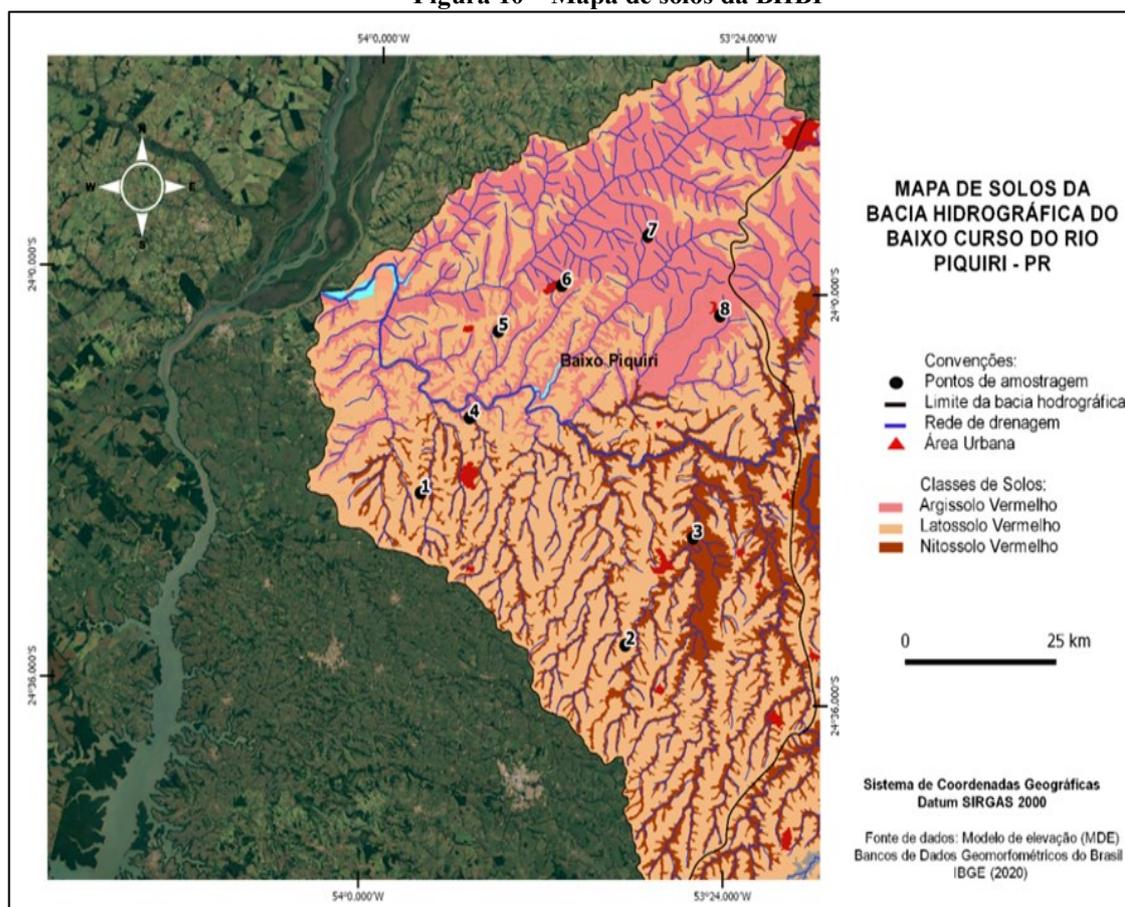
A existência de dois materiais de origem na BHP, resultou em características únicas para a bacia, pois solos derivados de rochas basálticas possuem, em geral, textura argilosa ou muito argilosa e coloração mais escura ou pigmentada (rochas máficas), criando solos mais férteis para o desenvolvimento da agricultura. Já os solos com origem no arenito em função da alta percentagem do quartzo possuem fertilidade inferior aos solos basálticos, sendo ocupados principalmente por atividades pecuárias (MINEROPAR, 2001).

Em relação a distribuição da cobertura pedológica, a BHP compreende três classes de solos predominantes de acordo com o primeiro e o segundo nível categórico do SiBCS (2018), os Latossolos Vermelhos (LV), os Nitossolos Vermelhos (NV) e os Argissolos Vermelhos (PV).

Os Latossolos Vermelhos estão localizados no setor superior da vertente, tanto na região do basalto (sul da BHP) como do arenito (norte da BHP).

Os Argissolos Vermelhos ocorrem nas áreas onde o material de origem é Arenito, observado no setor norte da BHP. Os Nitossolos Vermelhos ocorrem principalmente no setor sul e sudeste da BHP, concentrando-se sobretudo nas áreas de baixa vertente (figura 10).

Figura 10 – Mapa de solos da BHBP



Fonte: A autora (2021).

Os Latossolos são solos típicos de regiões equatoriais e tropicais, com ocorrência também em zonas subtropicais, distribuídos em amplas e antigas superfícies de erosão, normalmente em relevo plano e suave ondulado, embora possam ocorrer em áreas mais acidentadas, inclusive em relevo montanhoso em avançado estágio de intemperização, como resultado de enérgicas transformações do material constitutivo. Os Latossolos normalmente são profundos, variam de fortemente drenados a bem drenados, podendo apresentar textura média ou mais fina (argilosa, muito argilosa) e geralmente apresentam cores vermelhas acentuadas devido à natureza e aos teores mais altos dos óxidos ferrosos e ainda cores amareladas (MENDONÇA, 2006; MARTINS NETO et al., 2019).

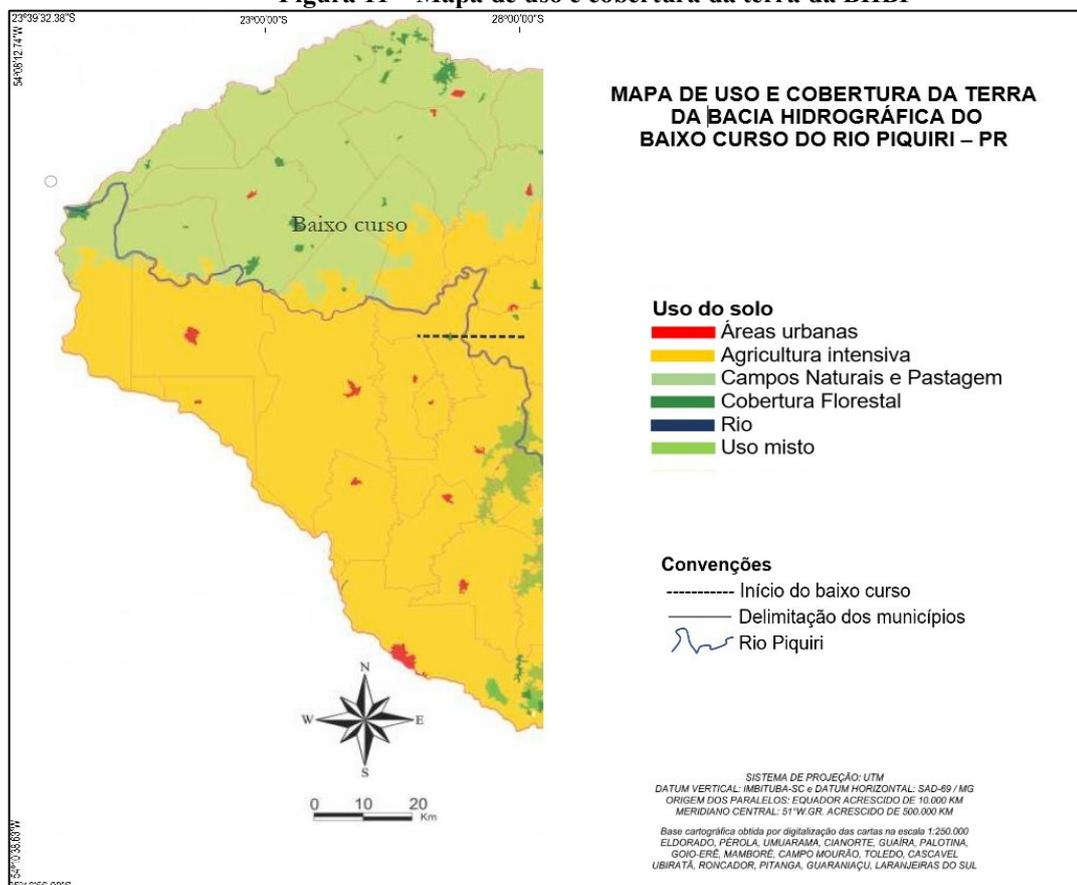
Os Nitossolos são solos constituídos por material mineral, com teores de argila maiores que $350 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de solo a partir do horizonte (A), constituídos por material mineral, textura argilosa ou muito argilosa e cerosidade expressiva. São profundos, bem drenados, de coloração variando de vermelha a brunada. São em geral, moderadamente ácidos a ácidos, com argila de atividade baixa (MENDONÇA, 2006; MARTINS NETO et al., 2019).

Os Argissolos são solos em cores avermelhadas ou amareladas e raramente brunadas ou acinzentadas, variam de forte a moderadamente ácidos, com saturação por bases alta ou baixa, sua textura varia de arenosa a argilosa no horizonte (A) e de média a muito argilosa no (B), no qual apresentam um incremento no teor de argila do horizonte superficial para este, variando em profundidade, drenagem (forte e imperfeitamente drenados) e cor. São forte a moderadamente ácidos, com saturação por bases alta ou baixa, (MARTINS NETO et al., 2019).

As variações de classes de solo ocorrem principalmente em função da geologia, pedogênese, posição na vertente e do relevo regional. O que por conseguinte influencia diretamente no uso do solo na BHBP.

A BHBP apresenta sete principais usos diferentes: rios, áreas urbanas, reflorestamento, pastagens artificiais e campos naturais, cobertura florestal, uso misto e a agricultura intensiva (figura 11), os quais são diretamente influenciados pela textura do solo ser argiloso ou arenoso, uma vez que o grau de fertilidade de solos argilosos é superior aos solos arenosos (RAIJ, 1981).

Figura 11 – Mapa de uso e cobertura da terra da BHBP



Fonte: A autora (2021), modificado de Parolin, et al. (2010).

No baixo curso do rio Piquiri, onde o arenito corta a bacia, deixando a porção sul para o basalto existe a predominância do uso da agricultura comercial intensiva com forte produção de grãos (fazendo a região ser comumente chamada de Cinturão Agrícola do Paraná), e em contrapartida a porção norte (arenito) é caracterizada pelo uso de pastagens e campos naturais (devido a característica marcante do solo ser mais arenoso), com pequenas parcelas de fragmentos de cobertura florestal (PAROLIN et al., 2010).

O avanço da fronteira agrícola no Estado do Paraná, em particular o ocorrido em direção a noroeste, trouxe como consequência o desmatamento intensivo da cobertura vegetal nativa de Floresta Ombrófila Mista (Floresta de Araucária) e da Floresta Estacional Semidecidual (Floresta Tropical Sub Caducifólia), levando diversas espécies animais e vegetais ao status de extinção no Estado, restando atualmente poucos fragmentos dessa florestas na bacia, IBGE 1993, apud (CONSÓRCIO PIQUIRI, 2014; PAROLIN et al., 2010).

5.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS

Os resultados dos parâmetros de caracterização físicos e químicos das 16 amostras de TFSA são apresentados na tabela 6, com os valores médios das áreas de mata e áreas agrícolas adjacentes aos pontos de mata.

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos em solos de mata e agrícolas da BHBP

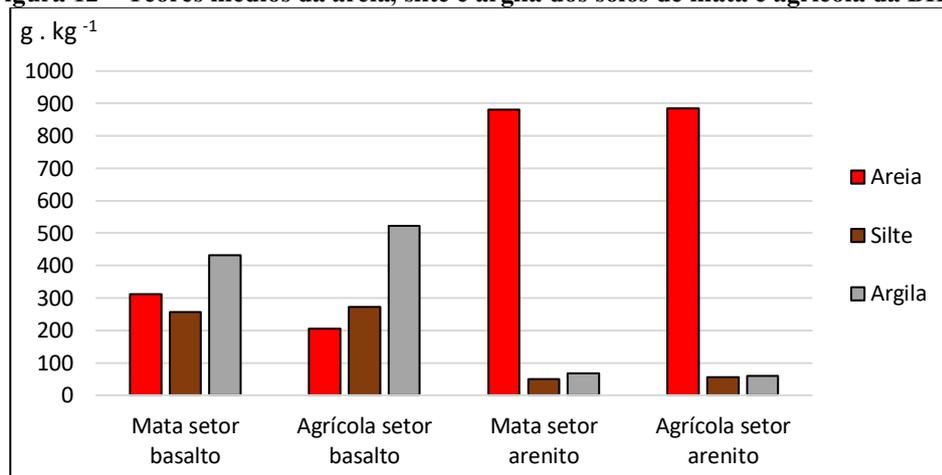
Amostra	Material de origem	Classe de solo	pH	pH	CO	MO	P	CTC	S	V	Areia	Silte	Argila	Dens. solo
			KCl	H ₂ O	g · dm ⁻³	mg · dm ⁻³	cmol _c · dm ⁻³	%	g · kg ⁻¹	kg · dm ⁻³				
M1	Basalto	LV	6,5	7,3	28,25	48,59	6,44	18,65	15,91	85	429	230	339	1,08
M2	Basalto	LV	6,3	7,1	28,25	48,59	4,69	20,04	17,09	85	182	272	544	0,92
M3	Basalto	NV	5,3	6,3	24,00	41,28	16,59	25,21	20,93	83	329	322	348	1,09
M4	Basalto	NV	4,8	5,6	18,88	32,47	2,94	15,61	9,85	63	304	201	493	1,09
A1	Basalto	LV	5,1	5,8	16,13	27,74	28,28	12,98	8,70	67	268	411	319	1,15
A2	Basalto	LV	3,8	4,7	16,88	29,03	19,81	15,02	6,01	40	130	280	589	1,02
A3	Basalto	NV	4,7	5,5	11,63	20,00	7,98	13,40	8,44	62	163	200	635	1,05
A4	Basalto	NV	4,7	5,5	8,13	13,98	8,19	10,81	5,85	54	257	195	546	1,22
M5	Arenito	LV	5,1	5,8	9,00	15,48	2,73	6,33	3,15	49	857	72	70	1,31
M6	Arenito	LV	5,0	5,8	8,13	13,98	5,46	5,88	2,70	45	867	60	72	1,36
M7	Arenito	PV	4,8	5,9	6,63	11,40	2,17	4,81	2,62	54	921	21	57	1,48
M8	Arenito	PV	4,0	4,9	6,63	11,40	5,81	5,78	1,81	31	882	45	72	1,38
A5	Arenito	LV	6,6	7,3	6,50	11,18	50,19	6,18	3,64	58	856	91	51	1,4
A6	Arenito	LV	4,3	5,5	5,88	10,11	7,28	4,94	1,52	30	881	41	77	1,38
A7	Arenito	PV	3,9	4,8	6,88	11,83	2,73	5,07	1,38	27	901	46	51	1,37
A8	Arenito	PV	4,7	5,4	4,63	7,96	40,04	4,90	2,16	44	902	42	55	1,08
Média mata basalto:			5,7	6,6	24,85	42,73	7,67	19,88	15,95	79	311	256	431	1,05
Desvio padrão mata			0,81	0,78	4,45	7,66	6,12	4,01	4,59	10,71	101,55	52,64	103,22	0,08
Média agrícola basalto:			4,6	5,4	13,19	22,69	16,07	13,05	7,25	55	205	272	522	1,11
Desvio padrão agrícola			0,55	0,47	4,09	7,04	9,84	1,73	1,53	11,79	68,46	100,82	140,29	0,09
Média mata arenito:			4,7	5,6	7,60	13,07	4,04	5,70	2,57	44	882	50	68	1,38
Desvio padrão mata			0,50	0,47	1,17	2,02	1,86	0,64	0,56	9,88	28,11	21,98	7,23	0,07
Média agrícola arenito:			4,9	5,8	5,97	10,27	25,06	5,27	2,18	39	885	55	59	1,31
Desvio padrão agrícola			1,20	1,08	0,99	1,70	23,60	0,61	1,03	14,24	21,62	24,10	12,48	0,15

Legenda: M - amostra coletada em área de mata, A - amostra coletada em área agrícola; LV – Latossolo Vermelho, NV – Nitossolo Vermelho, PV – Argissolo Vermelho, pH - Potencial Hidrogeniônico; MO - Matéria orgânica; CO - Carbono orgânico; P - Fósforo disponível; CTC – Capacidade de Troca de Cátions em pH 7; S - Somatório de bases trocáveis; V% - Porcentagem de saturação por bases; Dens. Solo – Densidade do solo.

Fonte: A autora (2021).

A figura 12 apresenta os teores médios das frações areia, silte e argila dos solos de mata e agrícola da BHBP. A variação textural do tipo média a argilosa foi predominante nas amostras oriundas de solos do setor Sul da BHBP, com material de origem no basalto (M1, A1, M2, A2, M3, A3, M4, A4), já nas amostras de solos M5, A5, M6, A6, M7 e A7, com origem no arenito setor Norte da BHBP a textura arenosa foi predominante conforme figura 12.

Figura 12 – Teores médios da areia, silte e argila dos solos de mata e agrícola da BHBP



Fonte: A autora (2021).

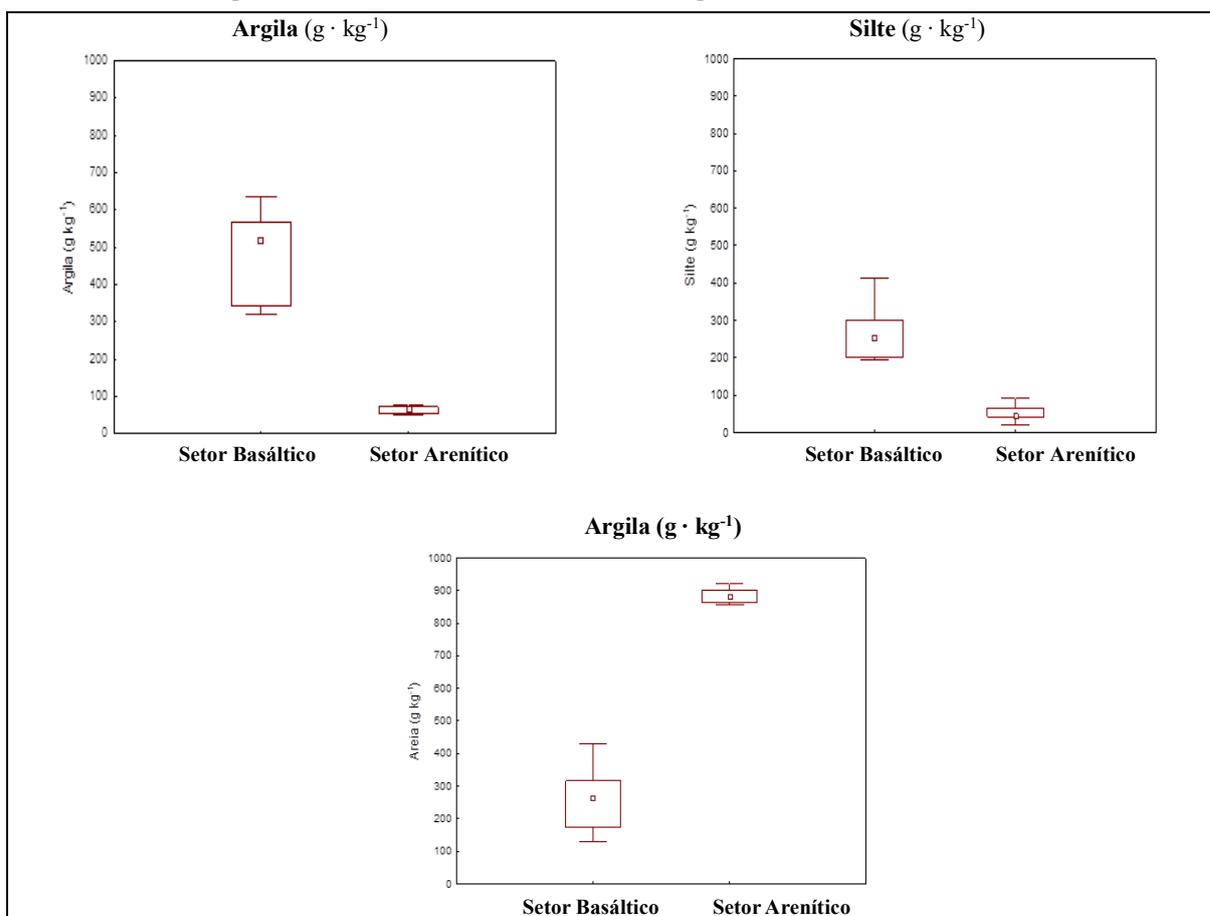
Nos solos de mata do setor basáltico da BHBP, a fração argila apresentou média 431 g · kg⁻¹, enquanto nos solos de mata do setor arenito o teor médio de argila foi 68 g · kg⁻¹.

Nos solos agrícolas do setor basáltico da BHBP, a fração argila apresentou média 522 g · kg⁻¹, enquanto nos solos agrícolas do setor arenito o teor médio foi 59 g · kg⁻¹ de argila.

Essa diferença entre os teores das frações granulométricas do setor norte (arenito) e sul (basalto) pode ser justificada como sendo um efeito do material de origem do solo na pedogênese, uma vez que o material de origem é o principal determinante da textura do solo, ou seja, um material que consiste em sua maioria de grãos de quartzo como o arenito vai originar um solo arenoso, mesmo sob influência de intenso intemperismo, assim como o basalto (rocha com baixo teor de quartzo), vai dar origem a solos argilosos (KAMPF, Nestor & CURI, NILTON, 2012).

A figura 13 apresenta a distribuição dos teores de areia, silte e argila nos setores basálticos e areníticos da BHBP, sendo possível observar que os teores de argila e silte são mais elevados no setor Sul da BHBP com material de origem no basalto. Em contrapartida o teor de areia é mais elevado no setor Norte da BHBP, o qual possui material de origem arenito.

Figura 13 – Distribuição da areia, silte e argila nos setores basálticos e areníticos



Legenda: □ Mediana, □ 25% - 75%, I Intervalo não atípico,
Fonte: A autora (2021).

Outra característica observada que corrobora a relação entre granulometria e material de origem na BHPB foi a presença de maiores teores de argila mais silte no horizonte superficial dos Latossolos Vermelhos do basalto com média de $373 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, quando comparados à mesma classe de solos oriundos do arenito, que apresentaram média de $67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Na BHPB os teores máximos de areia chegaram em até 92% da amostra e mínima de 85%. A fração areia dos solos do setor arenítico, foi a que teve os maiores teores, com mínima de $857 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ na amostra de mata M5 (classe textural arenosa, em um Latossolo Vermelho), e máxima de $921 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ na amostra de mata M7 (classe textural arenosa em Argissolo Vermelhos).

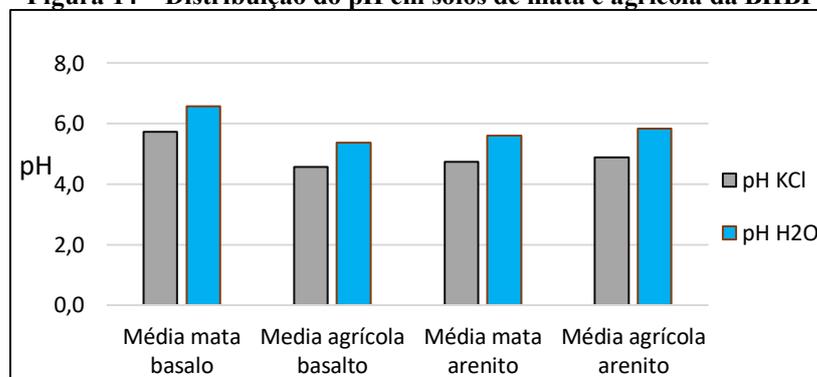
O Argissolo Vermelho da BHPB presente somente na porção do arenito apresentou teores de areia acima de 85% no horizonte superficial. Resultados semelhantes foram encontrados por Bocardi (2019) em Argissolos Vermelhos do Arenito Caiuá na BP3 onde o resultado da fração areia foi de 85,4% e por Cassol (2018) em Argissolos Vermelhos do Oeste do Paraná com 84,4% de fração areia.

Os resultados da fração areia estão de acordo com as principais características em relação a teores de areia encontrados em solos arenosos na região Oeste e Noroeste do Estado do Paraná, o qual é constituído por solos com elevados teores de areia, provenientes da litoestratigrafia do Arenito Caiuá (MINEROPAR, 2001).

Resultados semelhantes aos da BHBP, das frações granulométricas de areia, silte e argila, foram encontrados no Oeste e Noroeste do Paraná, em solos sobre o mesmo contexto geológico e pedológico, onde a soma dos valores médios das frações argila e silte foi de: 837,33 g · kg⁻¹ em Latossolo Vermelho; 812,24 g · kg⁻¹ em Nitossolo Vermelho; 155,95 g · kg⁻¹ em Argissolo Vermelho encontrados por Cassol (2018), Cortivo (2019), Bocardi et al. (2018) e Roos (2021) também determinaram teores de argila e silte semelhantes aos observados na BHBP.

Segundo a classificação da Embrapa (2018) o pH médio em H₂O das amostras de solos da BHBP variou de praticamente neutro a moderadamente ácido. O pH aferido em KCl foi menor do que em H₂O, meio em que os íons se encontram estabilizados pela solução salina, no entanto observou-se o mesmo comportamento do pH médio em H₂O, figura 14.

Figura 14 – Distribuição do pH em solos de mata e agrícola da BHBP



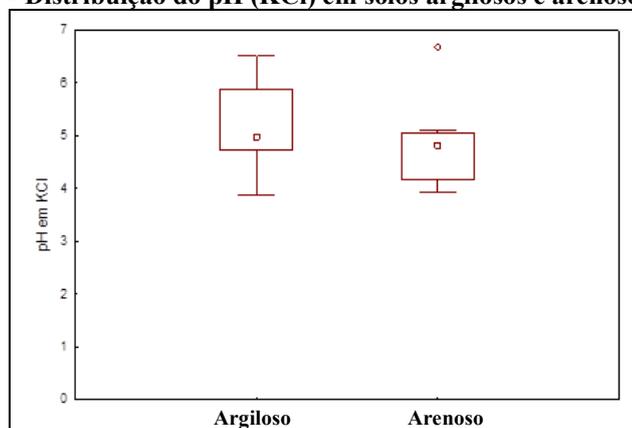
Fonte: A autora (2021).

A média do pH dos solos de mata argiloso foi praticamente neutro (pH 6,6), enquanto a média dos solos agrícolas argilosos foi de moderadamente ácido (pH 5,4). A média do pH dos solos de mata arenosos 5,9 e a média dos solos agrícolas arenosos em 5,8 faz com que os solos do setor norte da BHBP sejam caracterizados como moderadamente ácidos – figura 14 (EMBRAPA, 2018).

Os solos podem ser naturalmente ácidos, devido ao material de origem, pedogênese, cultivo excessivo, adubação, chuva ácida, decomposição da matéria orgânica e lixiviação provocando acidificação do solo (RAIJ, 1981).

A figura 15 apresenta a distribuição do pH em KCl em solos argilosos e em solos arenosos da BHP, no qual as amostras possuem mediana semelhante entre 4,9 e 5 de pH.

Figura 15 – Distribuição do pH (KCl) em solos argilosos e arenosos da BHP

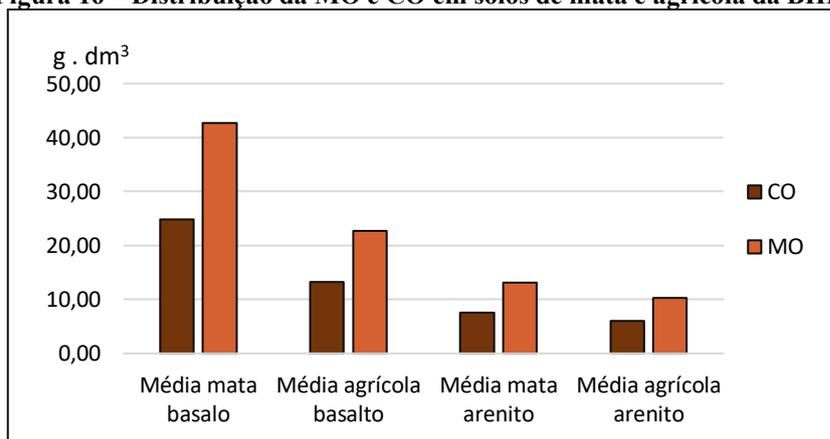


Legenda: □ Mediana, ▭ 25% - 75%, I Intervalo não atípico, ○ Ponto fora da curva.

Fonte: A autora (2021).

A figura 16 apresenta a distribuição média das amostras de solo, e traz um comparativo das amostras de mata e agrícola com origem no setor basáltico, ainda suas respectivas amostras de mata e agrícolas no setor arenito, em que é possível observar a importância do material de origem do solo e o uso (áreas de mata e áreas agrícolas) nos teores de MO e CO.

Figura 16 – Distribuição da MO e CO em solos de mata e agrícola da BHP



Fonte: A autora (2021).

Os elevados teores de CO e MO nos solos de mata do setor sul da BHP podem ser explicados pelo material de origem do solo proporcionar características pedogenéticas que favorecem a criação de solos argilosos quando a rocha mãe é o basalto, refletindo na baixa velocidade de decomposição e consequente incorporação do solo nas áreas de mata. Em

contrapartida, em solos agrícolas o solo se decompõe rapidamente diminuindo esses teores. (RAIJ, 1981; KAMPF, Nestor & CURI, NILTON, 2012).

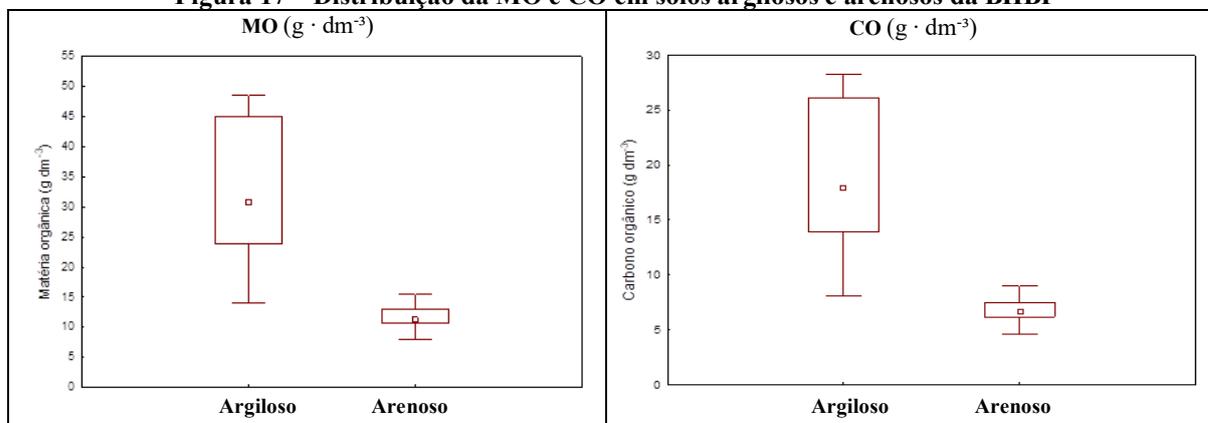
Assim como os baixos teores de CO e MO nos solos do setor norte da BHP podem ser explicados pela influência do fator material de origem arenito que criam solos arenosos mesmo em condições de intenso intemperismo (KAMPF, Nestor & CURI, NILTON, 2012).

Os solos argilosos de mata da BHP apresentaram teor médio de CO $24,85 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ de MO $42,73 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, resultado superior aos teores encontrado em solo agrícolas argilosos que obtiveram média do CO em $13,19 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, e MO $22,69 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, ou seja, os teores determinados em solos de mata são superiores aos agrícolas e estão dentro do que é esperado para esse ambiente florestal, que naturalmente produzem mais CO e MO em consequência de serem pouco permeáveis, resultando em solos eutróficos (RAIJ, 1981; RIBEIRO, et al., 2012)

Os solos arenosos de mata da BHP apresentaram média de CO em $7,60 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ e de MO em $13,07 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, teores superiores aos solos arenosos das áreas agrícolas que obtiveram média de CO $5,97 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ e $10,27 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ MO, ou seja, os teores de CO e MO nos solos de mata também são superiores aos agrícolas, no entanto são mais baixos do que teores de solos argilosos, devido aos processos de lixiviação ser mais intenso nesse tipo de solo, resultando assim em solos distróficos (RAIJ, 1981; RIBEIRO, et al., 2012).

Os resultados da MO e do CO em solos argilosos e em solos arenosos (mata e agrícola) se comportaram de forma decrescente, onde os teores mais elevados são encontrados em amostras argilosas de solos de mata e agrícola, e teores menores nas amostras de solos arenosos de mata e agrícola (figura 17).

Figura 17 – Distribuição da MO e CO em solos argilosos e arenosos da BHP



Legenda: □ Mediana, ▭ 25% - 75%, I Intervalo não atípico,

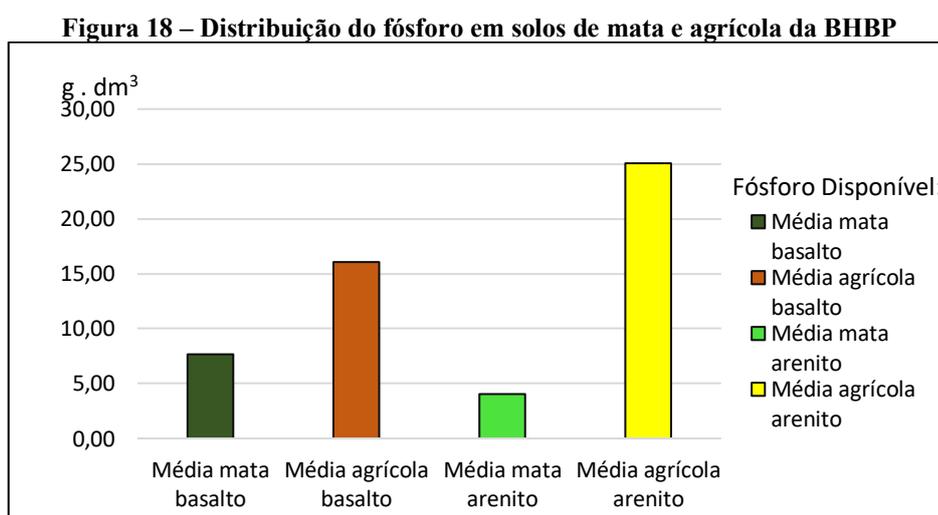
Fonte: A autora (2021).

Cortivo (2019) também identificou uma redução dos teores de CO em solos agrícolas quando comparados aos de mata, o que indica a constante redução dos compostos orgânicos em solos agricultáveis, quando comparados aos valores encontrados em áreas de floresta naturais, refletindo na importância de preservar as florestas para se manter a qualidade ambiental dos solos, pois assim o acúmulo da MO será mais elevado.

Teores mais elevados de MO e CO em solos argilosos do que em solos arenosos também foram reportados por Althaus et al. (2018) em solos basálticos do Rio Grande do Sul - Brasil.

A importância da matéria orgânica do solo em geral se deve principalmente aos benefícios de retenção e proteção à decomposição da matéria orgânica, em função de suas superfícies específicas, ou seja, quanto maior for esta superfície, mais húmus poderão adsorver e fornecer nutrientes para plantas através da capacidade de troca de cátions nos solos, onde solos basálticos possuem maior teor de argila o que contribui para retenção da MO, ao contrário dos solos arenosos com altos teores de areia o que facilita a lixiviação da MO e outros elementos importantes na fertilidade do solo (RAIJ, 1981).

A figura 18 apresenta a grande variação que ocorreu entre os teores de fósforo disponível em solos argilosos de mata e agrícola do setor sul, em contraposição aos teores dos solos arenosos de mata e agrícola do setor norte da BHBP.



Fonte: A autora (2021).

A média do fósforo disponível em solos argilosos sob área de mata é $7,67 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, teor inferior à média determinada em solos agrícolas argilosos que foi $16,07 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. A média do fósforo disponível em solos arenosos sob áreas de mata foi $4,04 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, também foi inferior à média dos solos agrícolas arenoso de $25,06 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

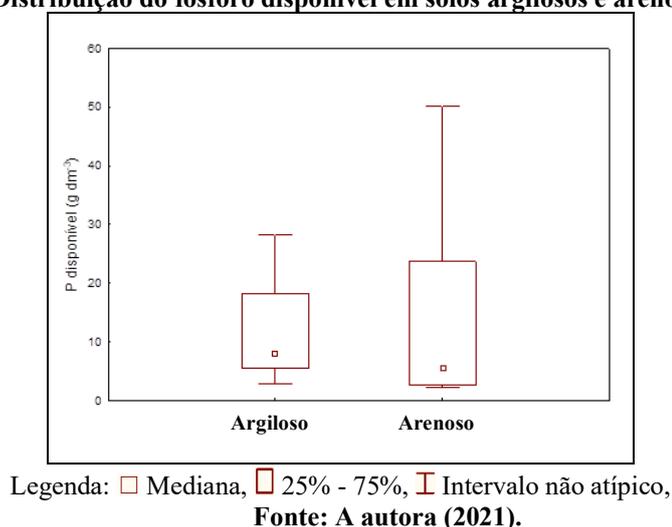
Ambas as médias agrícolas são superiores as médias em mata, o que provavelmente pode ser explicado pela influência antrópica na adubação fosfatada pré-plantio, visando corrigir a baixa disponibilidade natural de fósforo disponível para as plantas.

A baixa disponibilidade do fósforo para as plantas ocorre devido a ele está ligado a diferentes frações, como os óxidos, hidróxidos de alumínio, ferro e manganês ou ainda associado ao cálcio e matéria orgânica, fazendo com que ele não seja liberado para as plantas (RAIJ, 1991).

A baixa disponibilidade de fósforo nos solos argilosos e sem interferência humana também foi observada em solos basálticos do Rio Grande do Sul – Brasil por Althaus et al. (2018) e no Oeste do Estado do Paraná (CASSOL, 2018; CORTIVO, 2019; ROOS, 2021).

A figura 19 apresenta os teores de fósforo disponível em solos argilosos e arenoso, o qual mostrou-se mais elevado em solos arenosos do que em solos argilosos, podendo ser justificado devido á correção fosfatada comum nas áreas agrícolas, assim como também pela textura arenosa do solo que contribui o processo de lixiviação de MO, CO, frações de argila e nutrientes presentes no perfil superficial do solo para os demais horizontes, fazendo com que seja necessária a recorrente adubação.

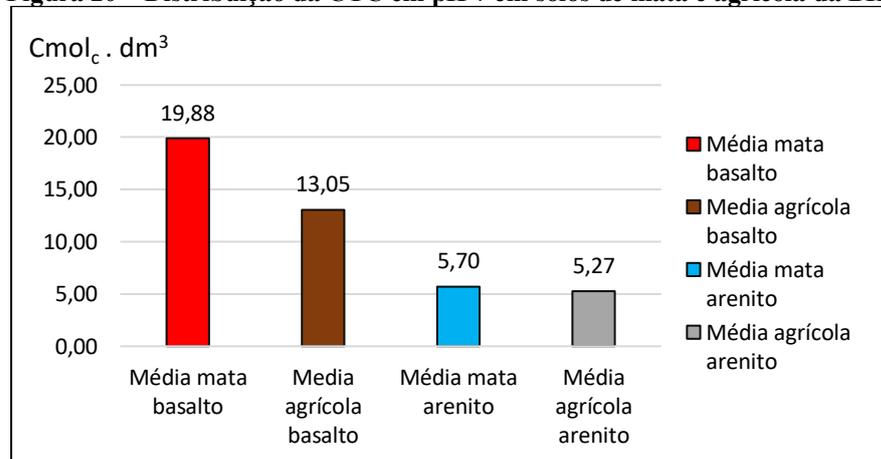
Figura 19 – Distribuição do fósforo disponível em solos argilosos e arenosos da BHP



Bocardi et al. (2018), Bocardi et al. (2020) e Cortivo (2019) ressaltam que os baixos teores de fósforos em solos de mata também podem ser explicados pelo grau de intemperismo, gênese dos solos e remoção pelas plantas, resultando em solos ácidos e de baixa disponibilidade de fósforo.

A figura 20 apresenta a distribuição média da CTC em pH 7 dos solos de mata e agrícolas argilosos e dos solos de mata e agrícolas arenosos da BHBP.

Figura 20 – Distribuição da CTC em pH 7 em solos de mata e agrícola da BHBP



Fonte: A autora (2021).

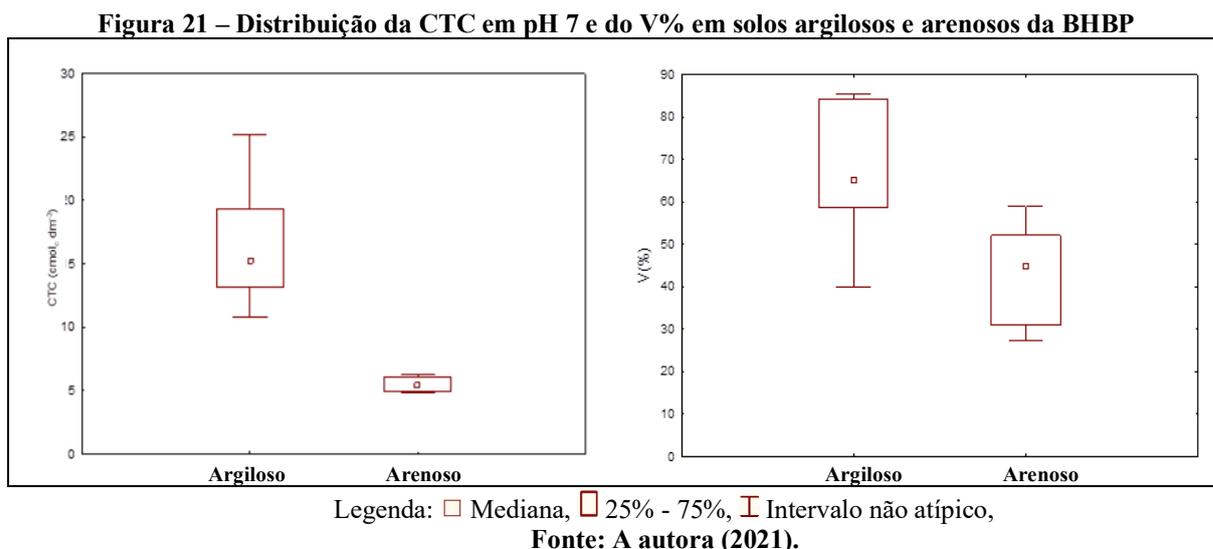
A média da CTC em pH 7 de 19,88 Cmol_c . dm³ nos solos de mata argiloso foi superior à média dos solos argilosos agrícolas com 13,05 Cmol_c . dm³, mostrando que solos protegidos por vegetação florestal possuem maior capacidade em reter os nutrientes na camada superficial da terra, e que o material de origem do solo exerce influência nos diferentes os teores encontrados, assim como as condições geoambientais, e o uso da terra mata e agrícola (KAMPF, Nestor & CURI, NILTON, 2012).

A média da CTC em pH 7 de 5,70 Cmol_c . dm³ nos solos de mata arenosos foi muito próxima média dos solos agrícolas arenosos com 5,27 Cmol_c . dm³, resultado comum em solos distróficos, ou seja, com baixa fertilidade natural (RAIJ, 1981).

A baixa fertilidade das amostras agrícolas arenosas pode ser explicada primeiro pela condição textural que o material de origem proporciona, pois, solo arenoso possui menor poder de adsorção dos íons, devido à alta permeabilidade do arenito, o que favorece o deslocamento dos cátions básicos (Ca⁺², Mg⁺², e K⁺) para a profundidade, ocasionando diminuição no pH, baixa CTC e menor acúmulo de matéria orgânica na BHBP (RAIJ, 1981).

Segundo pela baixa quantidade de carbono orgânico e matéria orgânica na relação da CTC e teor de argila, uma vez que as substâncias húmicas que compõem a MOS apresenta cargas positivas e negativas conforme o pH do solo, influenciando a ciclagem e a adsorção dos elementos no solo, evitando assim que ocorra perdas de nutriente por lixiviação (RAIJ, 1981; RONQUIM, 2010).

A figura 21 demonstra que tanto a CTC quanto a saturação por bases são mais elevadas nos solos argilosos com origem no basalto. A média da saturação por bases (V%) dos solos argilosos foi superior a 50%, sugerindo que esses solos são eutróficos, ou seja, possuem elevada fertilidade natural. Nos solos arenosos a média do V% foi menor que 50%, sugerindo que os solos são distróficos, possuindo baixa fertilidade natural (SILVA et al., 2013).



De acordo com os resultados encontrados, é possível apontar que a textura dos solos influenciou nos resultados da CTC alta no setor basalto e CTC baixa no setor arenito da BHBP, pois as cargas negativas na superfície das partículas do solo (solos argilosos) são responsáveis pela adsorção de cátions, que funcionam como um reservatório de nutriente e regulam composição do solo (KAMPF, Nestor & CURI, NILTON, 2012).

As concentrações dos parâmetros físicos e químicos estão dentro dos resultados esperados para os solos argilosos que possuem maior poder de tampão e maior capacidade de reter nutrientes em relação aos solos arenosos (RAIJ, 1981; RIBEIRO, et al., 2012; BRADY; WEIL, 2013; SALDANHA, 2016).

O conhecimento da CTC dos solos segundo Ronquim (2010), representa a graduação da capacidade de liberação de vários nutrientes, e por isso sempre é relacionada com diferentes parâmetros físicos e químicos.

5.3 TEORES DOS ÍONS METALÍCOS DISPONÍVEIS

Os íons metálicos disponíveis (lábeis), são comumente utilizados em estudos que visam avaliar o potencial de contaminação desses elementos no solo, dado que sua mobilidade facilita sua transferência a outros compartimentos ambientais como água, sedimentos, organismos e plantas (CASSOL, 2018; CORTIVO, 2019).

A Tabela 7 apresenta os valores médios e desvios padrões dos íons metálicos Cu, Mn, Zn, Fe, K e P do material de referência certificados com seus valores medidos em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, valor extraído (%), frações residuais (%), limites de detecção e quantificação (LD e LQ em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) determinados por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido. A densidade média do MRC analisado foi de $1,2400 \text{ kg dm}^3$.

Tabela 7 – Recuperação, LD e LQ dos metais determinados por ICP-OES

Metal	Valor do certificado ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Valor recuperado ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Valor extraído (%)	Fração residual (%)	LD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	LQ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Cu	133±2,52	90,9±1,0	68,3	31,7	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
Mn	1120±36,8	12,4±0,2	1,1	98,9	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Zn	433±7,92	312,2±0,8	72,1	27,9	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Fe	6610±253	54,8±1,7	0,8	99,2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
K	6430±198	4623,1±0,1	71,9	28,1	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
P	444±34,9	169,2±0,4	38,1	61,9	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$

Legenda: LD – Limite de Detecção; LQ – Limite de Quantificação; ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido.

Fonte: A autora (2021).

As análises quantitativas das amostras de solo foram realizadas com uso de padrão interno para cada elemento e o MRC foi determinado para verificar a resposta do método aplicado, mas não foi utilizado para validação da metodologia, visto que difere do método disposto no certificado o qual visa a determinação dos íons metálicos pseudo-totais, enquanto neste trabalho o método de análise utilizado visa a determinação do íons metálicos disponíveis.

As recuperações no MRC variaram de 0,8% (Fe) à 72,1% (Zn), variação possível em função da metodologia empregada no MRC ser totalmente diferente deste trabalho.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Já o valor acima do LD, com representação quantitativa do analito, que é chamado de limite de quantificação (LQ), representa a menor concentração da substância que pode ser medida e ambos expressam a sensibilidade e confiabilidade dos resultados (RIBANI et al., 2004; ANVISA, 2017).

A tabela 8 apresenta as concentrações dos íons metálicos disponíveis em solos argilosos do setor basalto da BHBP e arenosos do setor arenito da BHBP, assim como nos usos agrícolas e de mata.

Tabela 8 – Concentração dos íons metálicos em solos de mata e agrícola da BHBP

Amostra	Material de origem	Fe	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	K	Al
		mg · dm ⁻³				Cmol _c · dm ⁻³			
M1	Basalto	51,00	173,60	5,20	2,00	12,51	2,20	1,20	>LD
M2	Basalto	49,30	228,00	7,20	2,40	13,65	2,49	0,95	>LD
M3	Basalto	55,70	139,70	12,20	5,80	17,10	3,31	0,52	>LD
M4	Basalto	58,00	116,40	6,10	15,60	5,97	3,34	0,54	>LD
A1	Basalto	63,30	123,90	3,60	9,40	6,50	1,81	0,39	>LD
A2	Basalto	58,00	179,70	4,60	7,30	4,61	0,83	0,57	0,49
A3	Basalto	69,10	118,60	3,20	16,10	5,97	1,70	0,77	>LD
A4	Basalto	67,60	113,70	5,10	22,60	4,01	1,48	0,36	0,06
M5	Arenito	40,50	48,10	1,40	1,50	2,36	0,56	0,23	0,07
M6	Arenito	48,50	47,80	4,00	1,70	2,08	0,56	0,06	0,06
M7	Arenito	42,40	71,40	1,40	1,30	2,09	0,42	0,11	0,00
M8	Arenito	51,70	43,10	1,30	0,60	1,38	0,33	0,10	0,21
A5	Arenito	47,20	31,70	1,40	1,70	2,27	1,18	0,19	>LD
A6	Arenito	68,00	40,10	1,40	4,80	1,10	0,34	0,08	0,14
A7	Arenito	81,30	59,00	2,00	2,10	1,03	0,29	0,06	0,41
A8	Arenito	57,60	26,60	1,60	1,00	1,33	0,78	0,05	>LD
Média mata argiloso:		53,50	164,43	7,68	6,45	12,31	2,84	0,80	>LD
Desvio padrão mata:		4,04	48,46	3,13	6,33	4,65	0,58	0,33	>LD
Média agrícola argiloso:		64,50	133,98	4,13	13,85	5,27	1,46	0,52	0,14
Desvio padrão agrícola:		4,98	30,77	0,88	6,94	1,16	0,44	0,19	0,24
Média mata arenito:		45,78	52,60	2,03	1,28	1,98	0,47	0,13	0,09
Desvio padrão mata:		5,22	12,74	1,32	0,48	0,42	0,11	0,07	0,09
Média agrícola arenito:		63,53	39,35	1,60	2,40	1,43	0,65	0,10	0,14
Desvio padrão agrícola:		14,58	14,23	0,28	1,66	0,57	0,42	0,06	0,19

Legenda: >LD= menor que limite de detecção; A - amostra coletada em área agrícola; M – amostra coletada em área de mata; Fe – Ferro; Mn – Manganês; Zn – zinco; Cu – Cobre; Ca – Cálcio; Mg – Magnésio; K – Potássio trocável; Al – Alumínio trocável.

Fonte: A autora (2021).

Os resultados mostram que em solos argilosos da BHBP a concentração média dos íons metálicos disponíveis é mais elevada nas amostras de solos de mata para Mn = 164,43 mg · dm⁻³, Zn = 7,68 mg · dm⁻³, Ca = 12,31 Cmol_c · dm⁻³, Mg = 2,84 Cmol_c · dm⁻³ e K = 0,80 Cmol_c · dm⁻³, com exceção para o Fe = 53,50 mg · dm⁻³, Cu = 18,85 mg · dm⁻³ e a Al = 0,14 Cmol_c · dm⁻³ que foi superior nas áreas agrícolas argilosas.

Já a média dos teores dos íons nos solos arenosos de mata para Mn = 52,60 mg · dm⁻³, Zn = 2,03 mg · dm⁻³, Cu = 1,28 mg · dm⁻³, Ca = 1,98 Cmol_c · dm⁻³ e K = 0,13 Cmol_c · dm⁻³ foram

superiores aos agrícolas arenosos, com exceção do $\text{Fe} = 63,53 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Mg} = 0,65 \text{ Cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$ e $\text{Al} = 0,14 \text{ Cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$.

Os teores dos íons encontrados nas amostras de solos de mata e área agrícola foram semelhantes aos dados reportados por Cortivo (2019) que determinou os elementos em áreas de mata e áreas agrícolas no entorno do Parque Nacional do Iguaçu (EPNI), o qual possuem solos com origem na geologia do basalto, e por isso podem ser comparados aos solos argilosos da BHBP. A média dos teores dos íons foram transformados nas mesmas unidades dos íons do EPNI, Cortivo (2019) e da BP3 Bocardi (2019).

O Fe dos solos argilosos de mata da BHBP teve os teores $51,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, superior a $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ da mata do EPNI, conforme Cortivo (2019), e superior a $19,00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ mata da BP3, conforme Bocardi (2019). O Fe dos solos argilosos agrícolas da BHBP de $58,15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ foi superior a $0,01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do agrícola do EPNI, conforme Cortivo (2019) e ainda superior aos teores da áreas de mata da BHBP, podendo ser explicados por possíveis diferenças pedogenéticas entres as classes de solos, e ainda por metodologias de análises a partir da extração total ou disponível. Outra justificativa para os teores de ferro da BHBP serem diferentes dos teores do EPNI pode ser devido sua forma elementar ser raro na natureza, uma vez que íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} podem se combinar com compostos que contenham oxigênio e enxofre, formando óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfetos (KESLER, 1994).

O Mn dos solos argilosos de mata da BHBP teve os teores de $160,12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, semelhante ao teor de $123,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ da mata do EPNI, conforme Cortivo (2019), e inferior a $1461,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ da BP3, conforme Bocardi (2019). Já o Mn dos solos argilosos agrícolas da BHBP de $122,44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ foi superior a $61,83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do agrícola do EPNI, conforme Cortivo (2019). Assim como ferro o manganês é abundante na natureza, sendo essencial para muitos organismos vivos por se tratar de micronutrientes, no entanto a ingestão de teores elevados pode causar danos à saúde, por isso a importância do monitoramento (BIONDI, 2010). Os teores disponíveis de Mn em solos com origem no basalto da BHBP foram semelhantes aos teores disponíveis determinados em mesmo ambiente geológico no oeste do PR por Cortivo (2019), o que significa que não houve um aumento expressivo apesar dos diferentes processos pedogenéticos envolvidos em cada ambiente de coleta.

O Zn dos solos argilosos de mata da BHBP teve os teores de $7,32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, semelhante ao teor $7,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos de mata do EPNI, conforme Cortivo (2019), e ambos os inferiores aos da BP3, apresentados por Bocardi (2019) que foi $48,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pode ser devido a metodologia ou ainda a pedogênese do solo, pois ambos possuem a mesma origem geológica (basalto). O Zn dos solos argilosos agrícola da BHBP foi $3,71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, teor inferior

ao de $7,81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ da área agrícola, encontrado EPNI, de acordo com Cortivo (2019). O zinco da BHBP possui teores muito semelhantes aos determinados por Cortivo (2009), e ambos são ainda inferiores aos teores do limite de prevenção de $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, determinados pela legislação da Resolução do 420/2009, o que significa que os teores são bem menores do que o limite da legislação (BRASIL, 2009).

O Cu dos solos argilosos de mata da BHBP teve os teores de $5,99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, maior que $3,46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos de mata do EPNI, de acordo com Cortivo (2019), e inferior a $80,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ da BP3, conforme Bocardi (2019). O Cu dos solos agrícolas da BHBP foi $12,25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, inferior a $3,89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos de área agrícola do EPNI conforme Cortivo (2019), e inferior aos teores das áreas de mata da BHBP, assim como da BP3. O teor de cobre na BHBP semelhante aos teores de Cortivo (2009) são inferiores aos teores do limite de prevenção de $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, determinados pela legislação da Resolução do 420/2009, o que significa que os teores são bem menores do que o limite da legislação (BRASIL, 2009).

O Ca de mata argilosa da BHBP teve os teores de $4,73 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, superior a $1,8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ da BP3, conforme Bocardi (2019), e superior também ao da área agrícola da BHBP que foi $1,91 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

O Mg dos solos argilosos de mata da BHBP teve os teores de $0,65 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, maior que $0,24 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos de mata do EPNI, conforme Cortivo (2019), e maior que $0,60 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos da BP3 Bocardi (2019). O Mg dos solos agrícolas da BHBP foi $0,31 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, superior a $0,24 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos da área agrícola do EPNI Cortivo (2019), e inferior aos teores das áreas de mata da BHBP, assim como da BP3.

O K dos solos argilosos de mata da BHBP teve os teores de $0,30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, maior que $0,27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos de mata do EPNI, conforme Cortivo (2019), e maior que $0,20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos da BP3, conforme Bocardi (2019). O K dos solos argilosos agrícolas da BHBP foi $0,19 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, inferior a $0,44 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos de agrícolas do EPNI, conforme Cortivo (2019) e semelhante ao teor da BP3

O Al nas amostras de mata argilosa da BHBP foi menor que o LD. Já o Al dos solos argilosos agrícolas da BHBP foi $0,04 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, inferior a $0,14 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos de áreas agrícola do EPNI, conforme Cortivo (2019) e inferior aos teor $9,3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dos solos da BP3 (BOCARDI, 2019).

A tabela 9 apresenta as médias das concentrações dos elementos em solos da BHBP e de alguns estados brasileiros, onde verificam-se que os teores de Zn e Cu desse estudo são menores do que os teores reportados por outros autores, o que depende da região geográfica e

forma de análise dos metais (disponível, total ou pseudo-total), clima, pedogênese e parâmetros químicos (pH, MO, CO, teor de argila).

Tabela 9 – Média da concentração dos elementos em solos da BHBP e de outros Estados do brasileiros

Íons metálicos:	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	K	Al	Fe
	----- mg · kg ⁻¹ -----			----- g · kg ⁻¹ -----				
BHBP mata (basalto)*	160,12	7,32	5,99	4,73	0,65	0,30	0	51,03
BHBP agrícola (basalto)*	122,44	3,71	12,25	1,91	0,31	0,19	0,04	58,15
BHBP mata (arenito)*	33,70	1,47	0,92	0,57	0,08	0,04	0,02	33,05
BHBP agrícola (arenito)*	28,01	1,13	1,72	0,40	0,11	0,03	0,03	44,99
PR - EPNI mata ^(A) *	123,1	7,05	3,46	-	0,24	0,27	0,13	0,02
PR - EPNI agrícola ^(B) *	61,83	7,81	3,89	-	0,24	0,44	0,14	0,01
PR - BP3 ^(C)	1461,1	48,5	80,9	1,8	0,6	0,2	9,3	19,1
PR - RBSH ^(D)	-	35,0	69,4	-	-	-	-	-
PR - Litoral ^(E)	-	30,4	12,1	-	-	-	-	-
RS (basalto) ^(F)	-	81,4	100,0	-	-	-	-	-
SP ^(G)	-	60,0	35,0	-	-	-	-	-
CONAMA ^(H)	-	300,0	60,0	-	-	-	-	-

Legenda: (*) Resultados obtidos a partir da extração disponível, os demais são pseudo-total. ^(A) – Entorno do Parque Nacional da Iguaçu, área de mata (CORTIVO, 2019). ^(B) – Entorno do Parque Nacional do Iguaçu, área agrícola (CORTIVO, 2019). ^(C) – Bacia do Paraná III (BOCARDI, 2019). ^(D) – Refugio Biológico de Santa Helena (ROOS, 2021). ^(E) – Planície Litorânea do Paraná (MELO et al., 2017). ^(F) – Solos argilosos do Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018). ^(G) – São Paulo (SÃO PAULO, 2014). ^(H) – Valor de prevenção da Resolução N° 420/2009 (BRASIL, 2009).

Fonte: Compilação de dados a autora (2021).

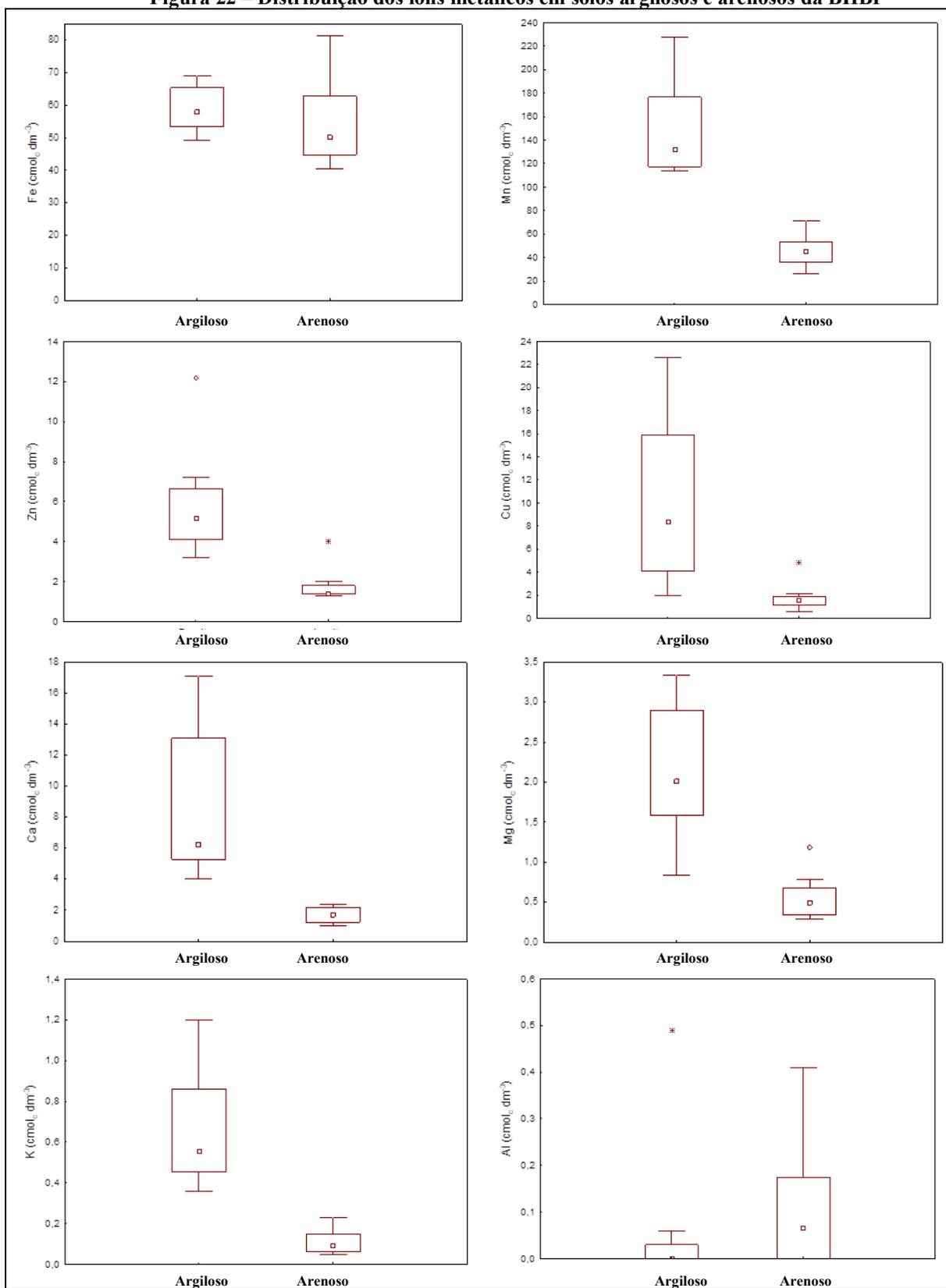
Os teores médios dos íons metálicos em solos argilosos foram superiores aos teores dos solos arenosos.

De modo geral os íons metálicos dos solos sob área de mata foram inferiores aos teores encontrados em solos com mesmo material de origem no Oeste e Noroeste do Estado Paraná e em solos basálticos do Rio Grande Sul, (ALTHAUS, 2018; BOCARDI 2019; CORTIVO, 2019; ROOS, 2021). Quanto aos teores dos íons metálicos em solos arenosos não houve uma discrepância entre os usos agrícola e florestal, mas observou-se redução nos cátions trocáveis das áreas agrícolas em relação aos de mata.

A comparação dos teores da BHBP com outros estudos só pode ser feita com teores de mesma origem geológica, pedológica e análise em sua forma lábil, o que justifica não encontrarmos estudos para realizar a comparação com os teores dos íons disponíveis em áreas de mata e agrícola, com origem no arenito da BHBP até o presente momento.

Para uma visão mais detalhada dos parâmetros químicos da BHBP foram elaborados diagramas do tipo *Box Plot* no *software* Statistica 7.0 (figura 24) por solos argilosos e arenosos.

Figura 22 – Distribuição dos íons metálicos em solos argilosos e arenosos da BHP



Legenda: \square Mediana, \square 25% - 75%, I Intervalo não atípico,
 \circ Ponto fora da curva, $*$ Extremos

Fonte: A autora (2021).

As características dos solos argilosos possibilitam uma maior retenção de íons metálicos, pois a argila possui carga negativa, podendo reter os cátions, enquanto os solos arenosos (com alto teor de quartzo) contribuem para o baixo teor desses elementos (EMBRAPA, 2018; MARTINS NETO, 2019; SALDANHA, 2016; PEREIRA, 2019, RIBEIRO, 2012; ROOS, 2021).

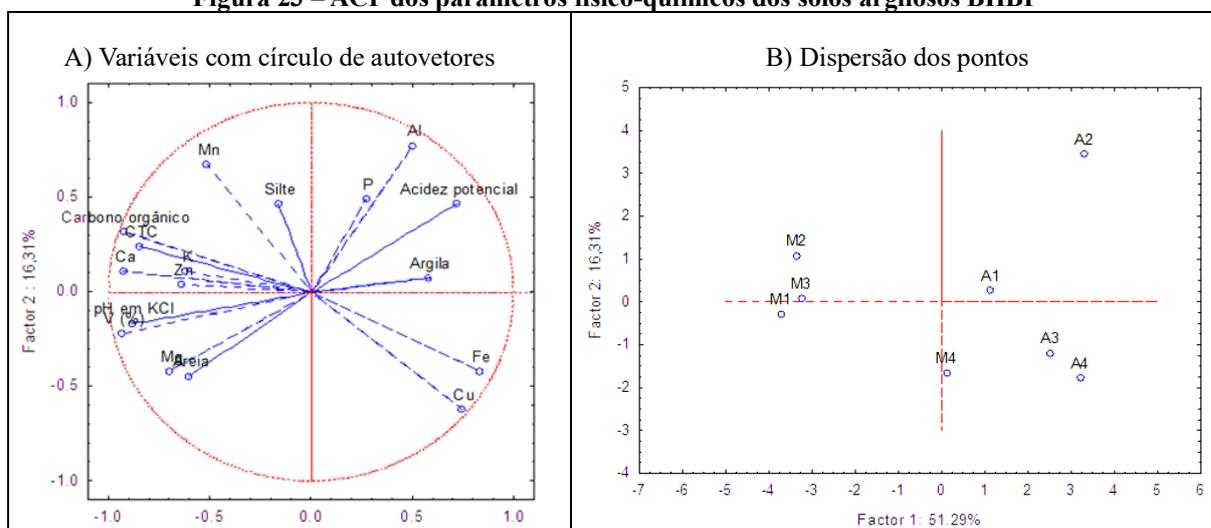
Os teores dos parâmetros físicos e químicos encontrados nos solos argilosos e arenosos da BHBP, são semelhantes aos reportados por Althaus et al. (2018) do Rio Grande do Sul – Brasil, o qual também obteve valores mais elevados nas amostras de solos argilosos em relação ao arenosos.

5.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A Análise dos Componentes Principais (ACP) foi utilizada para relacionar as variáveis de pH, carbono orgânico, argila, silte, areia, CTC, V (%), fósforo, acidez potencial, alumínio, ferro, cobre, manganês, zinco, magnésio, cálcio e potássio nas amostras de solos argilosos e arenosos (sob solos de mata e agrícola). Apesar das variáveis acidez potencial, Al^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ apresentarem colinearidade com CTC e o V(%), foram mantidas na ACP visando avaliar suas correlações com as demais variáveis.

A figura 23 apresenta a ACPs dos parâmetros físico-químicos dos solos argilosos da BHBP.

Figura 23 – ACP dos parâmetros físico-químicos dos solos argilosos BHBP



Fonte: A autora (2021).

A soma dos componentes principais 1 e 2 da ACP (figura 23 – A e B) explicou 67,6% dos dados analisados em solos argilosos (sob solos de mata e agrícola). Os parâmetros que geraram as ACPs mostram, estatisticamente, diferenças entre as amostras de solos de mata e agrícola nos solos argilosos.

A componente principal 1 da figura 23 apresentou correlações positivas (no eixo X), para P, Al^{3+} , acidez potencial, argila, Fe^{2+} e Cu^{2+} em solos basálticos.

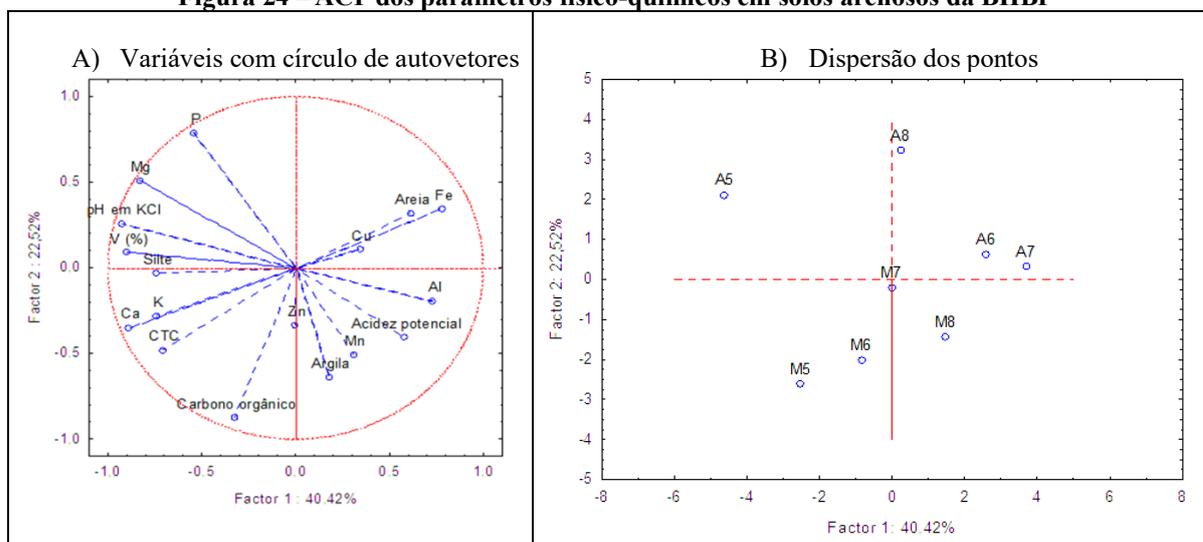
A componente principal 2 da figura 23 apresentou correlações negativas (no eixo Y) para variáveis de pH, V% (Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+), Mg^{2+} , Areia, Cu^{2+} e Fe^{2+} o que indica que quanto maior o pH, menor será a incidência de cátions ácidos (RAIJ, 1981).

Correlações inversas de pH, V% com a acidez potencial e Al^{3+} , também foram reportados por Roos (2021) e Bocardi (2019) em amostras basálticas do Oeste e Noroeste do Paraná, podendo ser explicados pela condição de solos com pH ácido serem propícios para liberação de Al^{3+} , devido a dissolução dos minerais que contém Al.

A dispersão das amostras agrícolas de solos argilosos da BHBP (figura 24 – B) se concentrou no eixo positivo de X, enquanto as amostras de mata argilosas se concentraram no eixo negativo de X (exceto a amostra M4 que possui parâmetros físico-químicos menores em relação aos outros solos argilosos de mata). A figura 24 apresenta a ACPs dos parâmetros físico-químicos dos solos argilosos da BHBP.

A figura 24 apresenta a ACPs dos parâmetros físico-químicos dos solos arenoso da BHBP.

Figura 24 – ACP dos parâmetros físico-químicos em solos arenosos da BHBP



Fonte: A autora (2021).

A dispersão das amostras agrícolas de solos arenosos da BHBP (figura 23 – B) se concentrou no eixo positivo de X, (com exceção do A5 que foi puxado pelo pH e principalmente pelo teor de fósforo), enquanto as amostras de mata argilosas se concentraram no eixo negativo de X, com exceção da amostra de mata M8, fato que pode ser devido ao teor elevado de ferro e alumínio em relação aos demais (arenosos).

Em ambos os materiais de origem do solo as correlações entre pH e acidez potencial foram inversas. Resultados semelhantes foram reportados em solos do Paraná por Bocardi (2019) e Roos (2021).

Os teores dos íons metálicos (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Zn^+ e K^+) foram maiores nos solos argilosos. Althaus et al. (2018) observou o mesmo comportamento nos solos argilosos do Rio Grande do Sul.

Os parâmetros que geraram as ACPs mostram, estatisticamente, diferenças entre as amostras de solos de mata e agrícola nos solos arenosos.

Os parâmetros geoambientais e físico-químicos aparentam se comportar de acordo com pedogênese e distribuição natural dos metais conforme o material de origem do solo.

A redução nos teores de alguns elementos das áreas agrícolas em relação a mata pode ser explicada devido ao maior uso pelas plantas de maior produtividade.

6 CONCLUSÕES

A BHBP possui dois relevantes sistemas geológicos, que exercem forte influência nos resultados dos parâmetros físicos e químicos. Sendo o Basalto na porção Sul originando solos com textura argilosa e alta capacidade em reter elevados teores de íons metálicos, CO, MO e alta CTC, favorecendo sua fertilidade natural, com média da saturação por bases em 79% nos solos de mata e 55% nos solos agrícolas ambos eutróficos na camada superficial.

A geologia do Arenito presente na porção norte da BHBP originou solos com textura arenosa e teor médio de areia em 88%, dificultando a retenção de elevados teores de íons metálicos, CO, MO e CTC, resultando assim em solos com baixa fertilidade natural, com média da saturação por base em 44% para solos de mata e 39% em solos agrícolas, mostrando que apesar da cobertura florestal do solo o material de origem do solo é determinante na baixa fertilidade natural dos solos do setor Norte da BHBP, onde o solo é distrófico na camada superficial.

Os teores mais elevados de fósforo disponíveis para as plantas nas áreas agrícolas do setor norte e sul da BHBP podem ter sido influenciados pelo uso agrícola do solo, uma vez que é comum a prática da fosfatação pré-plantio nos solos.

O pH das amostras de solos argilosos da porção Sul da BHBP variou de moderadamente ácido a praticamente neutro. Já nas amostras de solos arenosos da porção Norte foi moderadamente ácido.

As características geoambientais e físico-químicas indicaram teores dos íons metálicos relacionados a pedogênese e geologia, apontando a influência direta do material de origem do solo. Os íons metálicos disponíveis apresentaram distribuição regular e sem indicativos de fontes antropogênicas nos solos argilosos do setor sul da bacia, logo com teores mais elevados do que os solos arenosos do setor norte. Essa característica encontrada mostra influência direta sobre a fertilidade natural dos solos argilosos e dos solos arenosos, neste último, com teores mais baixos, de forma negativa para produtividade.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, W. A. P.; MARQUES, J. J. **Manual de coleta de solos para valores de referência de qualidade no estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502**: rochas e solos. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação - referências - elaboração. 2ª ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6024**: informação e documentação - numeração progressiva das seções de um documento - apresentação. 2ª ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6027**: informação e documentação - sumário - apresentação. 2ª ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6028**: informação e documentação - resumo - apresentação. 2ª ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: informação e documentação - citações em documentos - apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: informação e documentação a trabalhos acadêmicos - apresentação. 3º ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- AGENDA 21 - **Agenda 21 Brasileira**: ações prioritárias, Comissão de Políticas de Desenvolvimento Sustentável e da Agenda 21 Nacional. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento, Brasília, 2002.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Resolução da diretoria colegiada – RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017**. Diário Oficial da União nº 141, de 25 de julho de 2017.
- ANDRADE, Calos Drummond de. No meio do caminho. In: **Reedição da Revista Literária publicada em São Paulo 1º e 2º “Dentições” 1928 – 1929. Revista de Antropofagia. Ano I – Número 3. julho, 1928, p.1**. Disponível em: <https://joaocamillopenna.files.wordpress.com/2014/02/andrade-oswald-de-revista-de-antropofagia.pdf> Acessado em: 30 Jul. 2020.
- ALTHAUS, D.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; SILVA, K. J. BISSANI, C. A.; FELISBERTO, R. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Rev. Bras. Ci. Solo**, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20160418> Acessado em: 27 Jun. 2021
- ARAUJO, F. C.; MELLO, E. L.; DA SILVA, B. B.; MERCANTE, E. & GOLIN, G. M. Utilização de dados de sensoriamento remoto para obtenção das características físicas da bacia hidrográfica do rio Piquiri -PR. **Anais XVII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR**, João Pessoa-PB, Brasil, 25 a 29 de abril de 2015, INPE. DOI - 10.13140/RG.2.1.1918.4806

BRADY, N.C; WEIL, R.R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3ª ed. Tradução técnica: Igo Fernando Lepsch. Editora Bookman, Porto Alegre, RS, 2013.

BHERING, S. B.; SANTOS, H. G. dos; MANZATTO, C. V.; BOGNOLA, I. A.; FASOLO, P. J.; CARVALHO, A. P. de; POTTER, R. O.; CURCIO, G. R. **Mapa de solos do estado do Paraná**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2007. 73p. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/339505> Acessado:

BOCARDI, Juliane Maria Bergamin. **Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do paraná**. Guarapuava, 2019. 106 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Química analítica, Guarapuava, 2019.

BOCARDI, J. M. B.; PLETSCH, A. L.; ROCHA, A. S.; QUINAIA, S. P. Parâmetros físicos e químicos em solos de Unidades de Conservação Florestal da Bacia do Paraná 3, Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 11, n. 1, p. 99-113, 2018.

BOCARDI, J. M. B.; PLETSCH, A. L.; MELO, V. F. QUINÁIA, S. P. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217. 2020.

BORTOLOTI, Flávia da Silva; GARBIM, Tiago Henrique dos Santos; MIGUEL, Tatiana de Ávila; JESUS, Lílian Gavioli de. **Recursos naturais, meio ambiente e desenvolvimento**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A, p. 210 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 18 de Out. de 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente **Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=702>. Acesso em: 20 Out. 2019.

BRASIL. **LEI Nº 12.726, de 26 de novembro de 1999**. Política Estadual de Recursos Hídricos e adota outras providências. Publicada no Diário Oficial nº 5.628, de 29/11/99. Disponível em: https://www.abas.org/arquivos/Lei-12.726-99_PR.pdf Acessado em: 13 Nov. 2019.

CASARINI, D. C. P. et al. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. Ed. CETESB: São Paulo, 2001.

CASSOL, Cleidimar João. **Determinação De Íons Metálicos Disponíveis e Parâmetros Físico - Químicos em Solos com Cobertura Vegetal Natural do Oeste do Paraná**. 2018. 108 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2018.

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL (CRM). **Certificate of analysis: trace metals – Sandy clay 1**. Sigma-Aldrich, 2016. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/CertOfAnalysisPage.do?symbol=CRM049&LotNo=L RAB3033&brandTest=SIAL&returnUrl=%2Fproduct%2FSIAL%2FCRM049> Acesso em: 27 Maio 2021.

COELHO, M. R.; SANTOS, H. G.; SILVA, H. F; AGLIO, M. L. D. O recurso natural solo. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E.; PERES, J. R. R. (Ed.). **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. p.1-11. Disponível em: <https://www.embrapa.br/solos/busca-de-publicacoes/-/publicacao/328096/uso-agricola-dos-solos-brasileiros> Acesso em: 5 Jun. 2020.

CORTIVO, Nelsi Santos Dal. **Quantificação de íons metálicos nas frações terra fina seca ao ar, areia, silte e argila de solos no entorno do Parque Nacional do Iguaçu – PR**. 2019. 101 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

CONSÓRCIO PIQUIRI. Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Piquiri. In: Avaliação Ambiental Integrada da Bacia do Rio Piquiri. **Iniciativa Verde**. 2014. Disponível em: <https://www.iniciativaverde.org.br/storage/posts/archive/file/2014-02-19-bacia-do-rio-piquiri.pdf> Acesso em: 21 Nov. 2019.

IAP - Instituto Ambiental do Paraná. **Avaliação Ambiental Integrada - Bacia do Rio Piquiri - Instituto Ambiental do Paraná**. AAI-006-PI – Geologia. 2008. Disponível em: www.iap.pr.gov.br/pagina-1074.html Acesso em: 28 Nov. 2019.

CUNHA, Pedro. **Superfície geomórfica e variabilidade de latossolos em uma vertente sobre arenito-basalto em Jaboticabal (SP)**. Jaboticaba, 2000. Tese (Doutor em Ciências Agrárias). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Jaboticabal, 2000.

DIAMOND, Jared. **Colapso: como as sociedades escolhem os fracassos ou o sucesso**. 5ª edição. Tradução Alexandre Raposo. Editora Record: Rio de Janeiro São Paulo, 2007.

DOLABELLA, R. H. C. **Legislação brasileira e programas do governo federal para o uso sustentável e a conservação de solos agrícolas**. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados. 2014. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/estudos-e-notas-tecnicas/publicacoes-da-consultoria-legislativa/areas-da-conle/tema2/2015-17741-estudo-leg-e-prog-gov-uso-de-solos-agricolas-rodrigo-dolabella> Acesso em: 10 Out. 2019.

DOMINGUES, T. C. G. **Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação**. 2009, 75 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico, Campinas, 2009. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp096918.pdf> Acesso em: 17 abr. 2021.

EMBRAPA. Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Carta do levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Paraná**. Atualização do Mapa de Solos – SiBCS, 2008.

EMBRAPA. Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 3.ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574 p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. 3 ed. Brasília, 2013.

EMBRAPA. Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. 5 ed., ver. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2018. 356p.

- FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A.; Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.10, n.3, p. 699-705, 2006.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Global Soil Partnership**. Disponível em: <http://www.fao.org/global-soil-partnership/en/> Acesso em: 12 Jul. 2020.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Intergovernmental Technical Panel on Soils**. Disponível em: <http://www.fao.org/global-soil-partnership/intergovernmental-technical-panel-soils/en/> Acesso em: 12 Jul. 2020.
- IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Avaliação Ambiental Integrada - Bacia do Rio Piquiri**. 2008. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/pagina-1074.html>. Acesso em: 28 Nov. 2019.
- IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Avaliação Ambiental Integrada - Bacia do Rio Piquiri. Mapas AAI-006-PI – Geologia**. 2008. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/pagina-1074.html> Acesso em: 12 Nov. 2019.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais. **Manual técnico de pedologia**. 3ª ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 425 p.
- KAMPF, Nestor & CURI, Nilton. Cap. VII – Formação e Evolução do solo (Pedogênese). In: (KER, J. C.; CURI, N; SCHAEFER, C. E. G. R. & VIDAL-TORRADO, P., eds. **Pedologia: Fundamentos**.) Viçosa: MG, SBCS, 2012, 343 p.
- KESLER, S. E. **Mineral resources, economics and the environment**. Macmillan College Publishing, New York, 1994.
- LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. 2ª ed. São Paulo: Oficina de textos, 2010. 216 p.
- MARTINS NETO; F. F.; FERREIRA; C. S. S. CHIG; L. A. **Ciência do solo: Classificação**. Londrina: editora e Distribuidora S. A., 2019. 208 p.
- MENDONÇA, J. F. B. **Solo: Substrato da Vida**. Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia. Brasília: Editora Embrapa, p. 156, 2006.
- MELO, V. F.; BUSCHLE, B.; SOUZA, L. C. P.; BONFLEUR, E. J. **Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil**. Journal of Geochemical Exploration, v. 181, p. 138-147, 2017.
- MINEROPAR. **Atlas comentado da geologia e dos recursos minerais do Estado do Paraná**. Curitiba. 2001.
- MOREIRA, F. M. S; SIQUEIRA, J. O. S **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2 Ed. atual. e ampl. Editora: Ufla, 2006.
- NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H. V.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; LIMA, J. C. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

PARANÁ. **LEI Nº 12.726, de 26 de novembro de 1999.** Política Estadual de Recursos Hídricos e adota outras providências. Diário Oficial nº 5.628, de 29/11/99. Disponível em: https://www.abas.org/arquivos/Lei-12.726-99_PR.pdf. Acesso em: 13 Nov. 2019.

PAROLIN, Mauro; VOLKMER-RIBEIRO, Cecília; LEANDRINI, Josimeire Aparecida (Orgs.). **Abordagem ambiental interdisciplinar em bacias hidrográficas no Estado do Paraná.** Campo Mourão: Editora da Fecilcam, 2010.

PAYE, H. S. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo.** 2008. 55 f. Dissertação (Magister Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2008. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/5414/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: Abr. de 2021.

PEREIRA, M. G. et al. **Formação e caracterização de solos.** In: Formação, classificação e cartografia dos solos [recurso eletrônico]. Capítulo 1. Organizador Leonardo Tullio. Editora: Atena - Ponta Grossa, PR. 2019. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/202369/1/Formacao-e-caracterizacao-de-solos-2019.pdf> Acessado em: 1 Abr. 2021

PEREZ, D. V.; et al. **Solo, da origem da vida ao alicerce das civilizações:** uso, manejo e gestão. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2016000900001#B3 Acesso em: 11 Jul. 2019.

PES, Luciano Zucuni; ARENHARDT, Marlon Hilgert. **Solos.** Santa Maria: UFSM, Colégio Politécnico: Rede e-Tec Brasil, 90 p. 2015.

POLIDORO, Jose Carlos; et al. **Programa Nacional de Solos do Brasil (PronaSolos).** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2016. ISSN 1517-2627.

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

PRIORI, A. et al. **História do Paraná:** séculos XIX e XX. Maringá: Eduem, 2012.

RAIJ, Bernardo Van. **Avaliação da fertilidade do solo.** Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato - Instituto Internacional da Potassa, 1981.

RIBEIRO, M. R. et al. III Caracterização Morfológica do Solo. In: Ker, J. C; et al. **Pedologia – Fundamentos.** Viçosa - Mg, SiBCS, 2012.

RIBANI, m.; et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, nº 5, p. 771-780. 2014.

RODRIGUES, Renato Augusto Soares. **Ciência do solo:** morfologia e gênese. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2018. 264 p.

ROCHA, Anderson Sandro da; BADE, Maicol Rafael. (Orgs.). **Geografia da bacia hidrográfica do Paraná 3:** fragilidades e potencialidades socioambientais. Jundiaí, SP: Ed. In House, 2018. 314 p.

ROCHA, A. S.; BADE, M. R.; NÓBREGA, M. T.; CUNHA, J. E. Mapeamento da fragilidade potencial e emergente na Bacia Hidrográfica do Paraná 3. **Estudos Geográficos**, v. 14, n. 1, p. 43-59, Rio Claro, 2016.

RONQUIM, Carlos Cesar. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. In: **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 8. ISSN 1806-3322. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/31004/1/BPD-8.pdf> Acesso em: 17 Jan 2021.

ROOS, Andreine Aline. **Diagnóstico de metais em frações abióticas e bióticas do entorno do refúgio biológico de Santa Helena – PR**. Guarapuava, 2021. 176 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Química analítica, Guarapuava, 2021.

SALDANHA, Carolina Belei; et al. (Orgs.). **Ciência do solo: fertilidade do solo e nutrição mineral de plantas**. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S.A., 2016. 192 p.

SÃO PAULO, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. **Diário Oficial – Poder Executivo – Seção I**, São Paulo, SP, 21 de fevereiro de 2014. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/DD-045-2014-P53.pdf> Acesso em: 13 Mai. 2019.

SEMA. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recurso Hídricos. **Revista: Bacias hidrográficas do Paraná**. Curitiba, 2010. Disponível em: http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf Acesso em: 10 Nov. 2019.

SILVA, A. F. Condições naturais e uso do solo. In: JATOBÁ, L.; LINS, R. C.; SILVA, A. F. **Tópicos especiais de geografia física**. 2. ed. Petrolina: Progresso, 2014, v. 1, p. 109-142. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1108280> Acesso em: 5 Jun. 2020.

SILVA, L. C.; et al. Ocorrência de chumbo e zinco nos solos e plantas as margens de uma rodovia de tráfego veicular intenso. **Revista ambiente e água**, v. 8, p. 50-59, 2013.

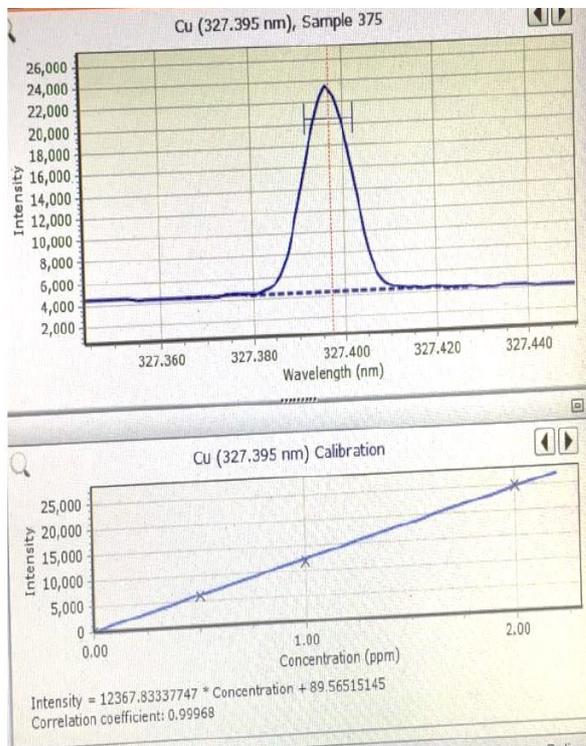
TCU. TRIBUNAL DE CONTAS DA UNIÃO. **TC 011.713/2015-1. 2015 a. Relatório de auditoria**. Disponível em: http://portal3.tcu.gov.br/portal/page/portal/TCU/imprensa/noticias/noticias_arquivos/011.713-2015-1%20MAPA%20E%20MMA%20solos%20comp.pdf Acesso em: 27 Set. 2019.

TCU. TRIBUNAL DE CONTAS DA UNIÃO. **Acórdão 1942, de 5 de agosto de 2015. 2015 b**. Disponível em: <https://contas.tcu.gov.br/juris/Web/Juris/ConsultarTextual2/Jurisprudencia.s?colegiado=PLENARIO&numeroAcordao=1942&anoAcordao=2015> Acesso em: 28 Set. 2019.

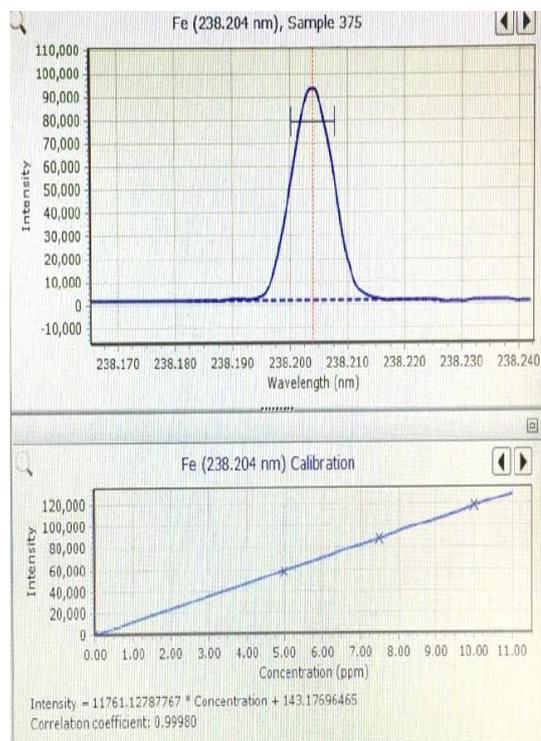
APÊNDICES

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS

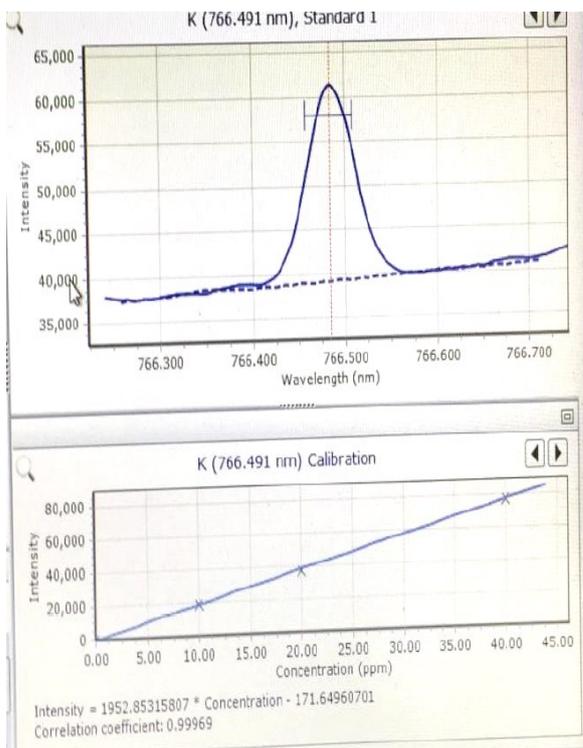
Cu - Cobre



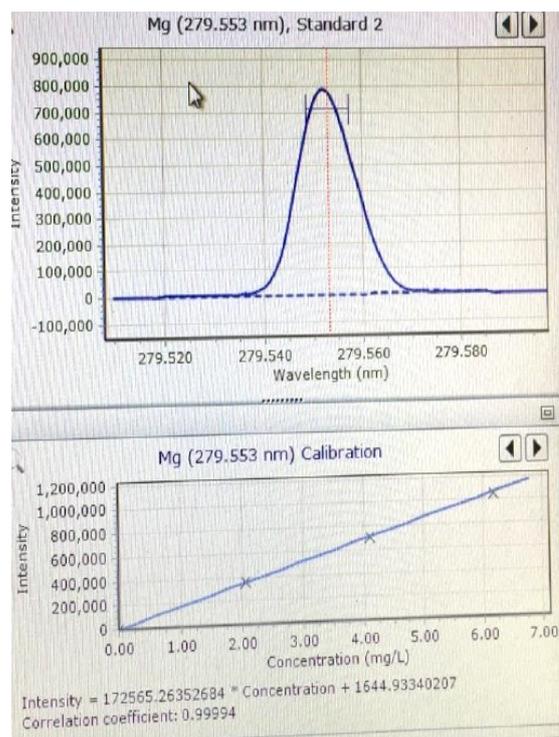
Fe - Ferro



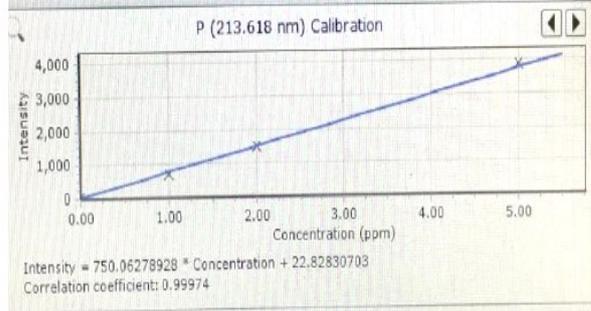
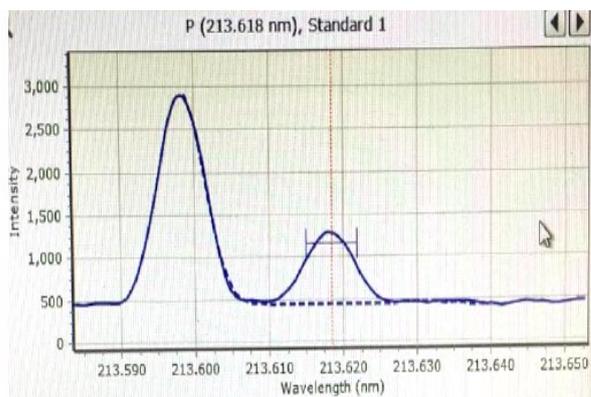
K - Potássio



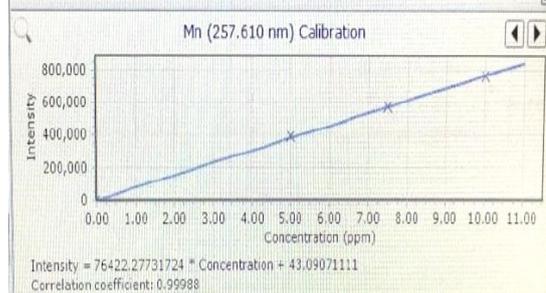
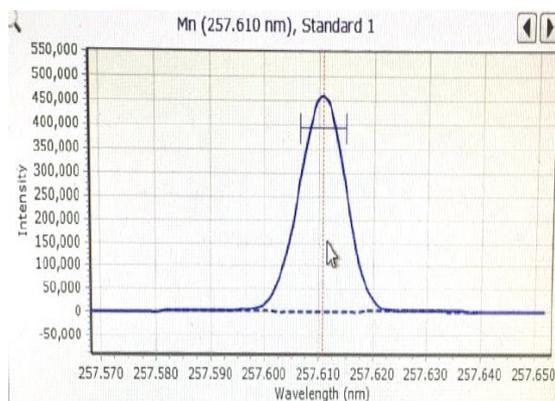
Mg - Magnésio



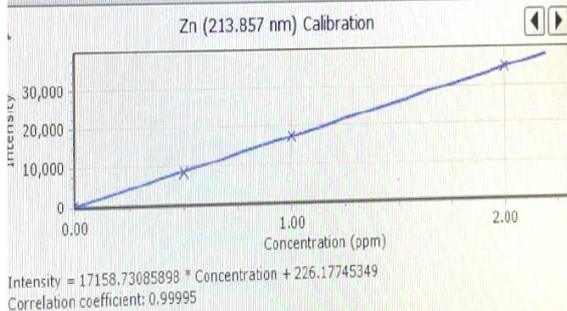
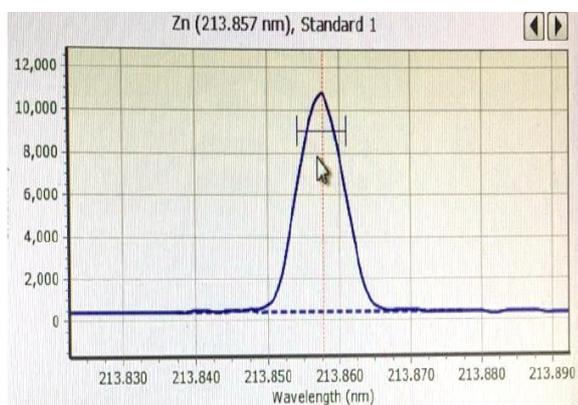
P - Fósforo



Mn - Manganês



Zn - Zinco



APÊNDICE B – CORRELAÇÕES DE PEARSON DAS VARIÁVEIS ESTUDADAS

Tabela B 1 – Matriz de correlação de Pearson dos solos argilosos da BHP

Variável	pH KCl	CO	P	H + Al ³⁺	CTC	V (%)	Fe	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	K	Al
pH KCl	1,000													
CO	0,776	1,000												
P	-0,371	-0,192	1,000											
H + Al ³⁺	-0,907	-0,487	0,307	1,000										
CTC	0,530	0,811	-0,086	-0,349	1,000									
V (%)	0,928	0,769	-0,270	-0,899	0,707	1,000								
Fe	-0,670	-0,960	0,220	0,320	-0,739	-0,605	1,000							
Mn	0,500	0,723	-0,148	-0,163	0,466	0,348	-0,796	1,000						
Zn	0,300	0,509	-0,069	-0,227	0,873	0,516	-0,491	0,182	1,000					
Cu	-0,597	-0,901	-0,162	0,299	-0,717	-0,588	0,855	-0,782	-0,352	1,000				
Ca	0,737	0,828	-0,109	-0,615	0,946	0,873	-0,713	0,480	0,795	-0,727	1,000			
Mg	0,471	0,522	-0,364	-0,478	0,657	0,673	-0,432	-0,064	0,697	-0,192	0,628	1,000		
K	0,718	0,692	-0,505	-0,492	0,373	0,581	-0,618	0,631	-0,039	-0,626	0,472	0,102	1,000	
Al	-0,636	-0,192	0,347	0,865	-0,188	-0,735	0,003	0,261	-0,200	-0,074	-0,397	-0,650	-0,1821	1,000

Legenda: em destaque (negrito) as correlações significativas (p-valor > 0,5).

Fonte: A autora (2021).

Tabela B 2 – Matriz de correlação de Pearson dos solos arenosos da BHP

Variável	pH KCl	CO	P	H + Al ³⁺	CTC	V (%)	Fe	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	K	Al
pH KCl	1,000													
CO	0,120	1,000												
P	0,685	-0,533	1,000											
H + Al ³⁺	-0,671	0,179	-0,456	1,000										
CTC	0,525	0,689	0,131	0,143	1,000									
V (%)	0,867	0,198	0,458	-0,859	0,376	1,000								
Fe	-0,563	-0,396	-0,109	0,519	-0,533	-0,801	1,000							
Mn	-0,331	0,420	-0,751	-0,076	-0,260	-0,031	-0,019	1,000						
Zn	-0,002	0,371	-0,203	0,094	0,158	0,002	0,010	0,098	1,000					
Cu	-0,124	-0,123	-0,164	0,160	-0,299	-0,357	0,489	-0,053	-0,030	1,000				
Ca	0,754	0,604	0,134	-0,578	0,657	0,891	-0,877	0,123	0,151	-0,368	1,000			
Mg	0,914	-0,151	0,904	-0,583	0,431	0,734	-0,403	-0,606	-0,046	-0,235	0,526	1,000		
K	0,608	0,538	0,142	-0,238	0,720	0,578	-0,604	-0,040	-0,407	-0,142	0,722	0,426	1,000	
Al	-0,680	0,088	-0,477	0,788	-0,166	-0,836	0,783	0,292	0,015	0,181	-0,663	-0,630	-0,3271	1,000

Legenda: em destaque (negrito) as correlações significativas (p-valor > 0,5).

Fonte: A autora (2021).