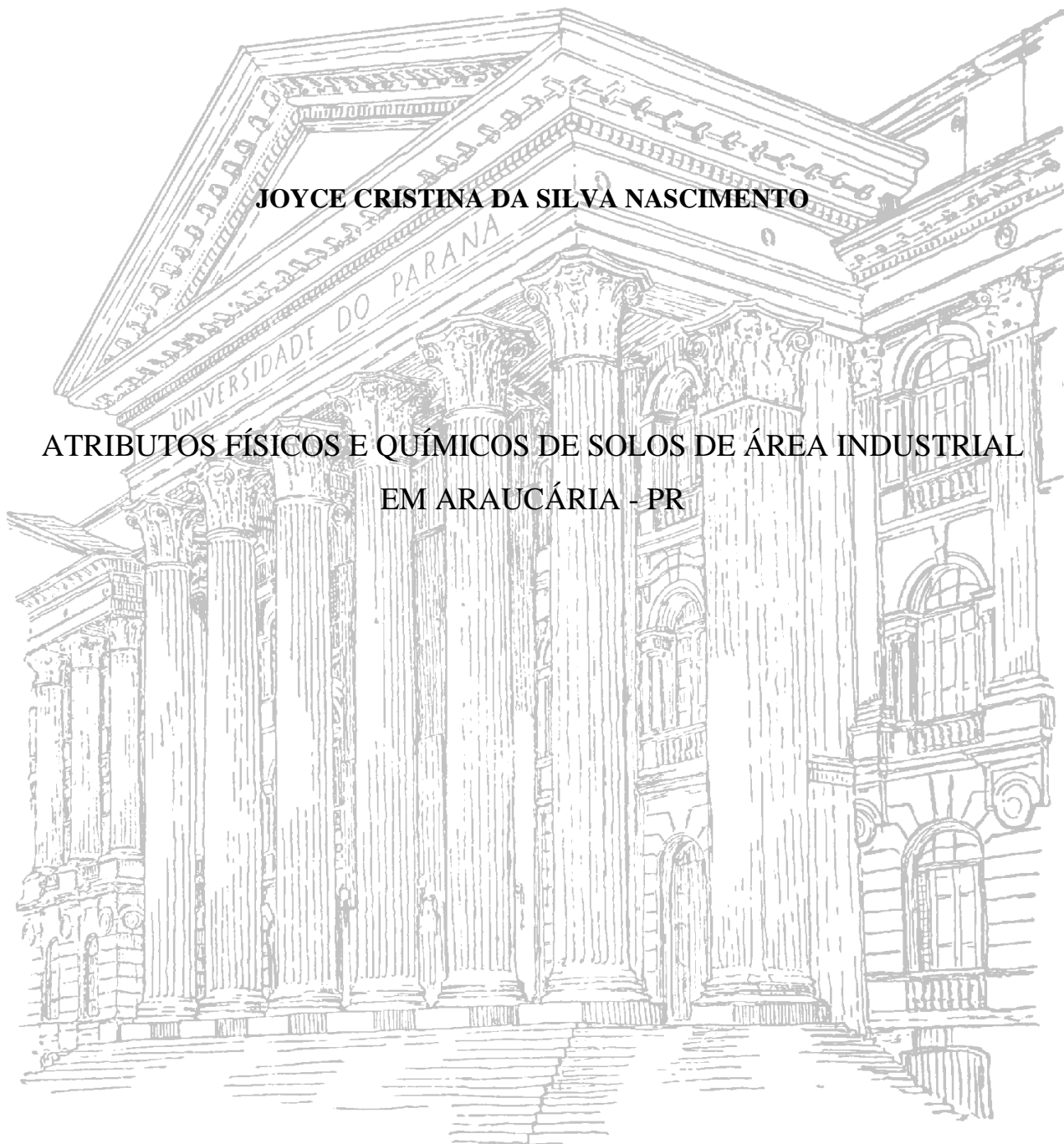


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

JOYCE CRISTINA DA SILVA NASCIMENTO

**ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DE SOLOS DE ÁREA INDUSTRIAL
EM ARAUCÁRIA - PR**



CURITIBA

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

JOYCE CRISTINA DA SILVA NASCIMENTO

**ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS DE SOLOS DE ÁREA INDUSTRIAL EM
ARAUCÁRIA - PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente, do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Hideo Araki

CURITIBA

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO
Mestrado e Doutorado



P A R E C E R

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **JOYCE CRISTINA DA SILVA NASCIMENTO**, intitulada: **Atributos físicos e químicos de solos de área industrial em Araucária - PR**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição da candidata, emitem parecer pela **“APROVAÇÃO”** da referida Dissertação. A candidata atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 13 de fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Prof. Dr. Hideo Araki, Iº. Examinador

Prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta, IIº. Examinador

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo – SCA – UFPR
Rua dos Funcionários, 1540 - Bairro Cabral
80035-050 - Curitiba - PR - Fone/Fax: (41) 3350-5648
pgcisolo@ufpr.br | www.pgcisolo.agrarias.ufpr.br



"Agradeço todas as dificuldades que enfrentei,
não fosse por elas, eu jamais teria saído do lugar.
As facilidades nos impedem de caminhar."

Chico Xavier

Ao meu filho Lucas, luz da minha vida e orientador do meu caminho.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, por ter colocado tantas pessoas maravilhosas no meu caminho na trilha desta caminhada. E por trazer conforto e paz nos momentos difíceis.

Aos meus pais Renato e Rosana por simplesmente serem quem são, por terem me ensinado as maiores lições da vida, por estarem ao meu lado sempre e ter aberto mão de seus sonhos para que eu pudesse ir em busca dos meus.

Agradeço ao meu filho Lucas, pela compreensão dos momentos ausentes, brincadeiras perdidas e histórias não contadas. E por iluminar minha vida todos os dias e me ensinar sempre a ser uma pessoa melhor.

Ao meu companheiro de batalhas, meu esposo Leandro, pelo apoio diário, ajuda nas coletas, companhia no laboratório, pela compreensão nos momentos ausentes e pela constante busca em conjunto para uma vida melhor.

Ao meu professor orientador Vander de Freitas Melo, por ter acreditado em meu potencial desde a época da graduação, pela liberdade e confiança no trabalho, pelos grandes ensinamentos, por conter minhas ilusões, pelas conversas divertidas, respeito e amizade.

Ao Professor Hideo Araki pela paciência, solicitude, cordialidade, respeito e pelos esclarecimentos sempre oportunos.

A todos os Professores do Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo da UFPR, em especial, aos professores Marcelo Ricardo de Lima, Nerilde Favaretto, Fabiane Vezzani, Antônio Carlos Vargas Motta, Jeferson Dieckow, Elen Alvarenga, Karina Cavalieri, Robson Armindo e Valmiqui da Costa Lima, não só pelos ensinamentos compartilhados ao longo do curso, mas pela amizade, respeito, cordialidade, solicitude e principalmente por demonstrarem satisfação com nosso crescimento. Obrigado por ajudarem a construir em nós, a ciência do solo.

Aos funcionários do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR, Roberto, Josiane, Cleusa, Ellen, Letícia, Aldair, Gerson, Denise, Marla, e aos estagiários Felipe, Lucas, Laíne e Leandro pela ajuda, amizade e cordialidade na execução dos trabalhos.

Agradeço especialmente à Maria Aparecida de Carvalho, técnica do Laboratório de Química e Mineralogia do Solo, do Setor de Ciências Agrárias, por toda a ajuda e incentivo dedicados ao trabalho de laboratório, pela amizade, pelas conversas, e por deixar "nosso laboratório" sempre feliz com o encanto da sua alegria.

Aos colegas e amigos queridos que conquistei durante o curso de mestrado, em especial à Giovana, Gabriel, Caio, Alcione, Brenda, Letícia, Daniel, Alessandra, Daniela, Raul, Julierme e Rangel pela companhia nas aulas, pelas risadas, diversão no trabalho de campo e de laboratório, conversas, músicas compartilhadas, pausas com direito a café e cigarro, pela ajuda na realização em etapas do trabalho e por palavras de encorajamento e apoio, sempre bem-vindas.

Ao Tales de Campos Piedade e Venina Prates por toda ajuda e ensinamentos nos trabalhos de geoprocessamento, amizade e boas conversas, e principalmente por dividirem seu pouco tempo comigo.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de estudo e realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Agradeço a todos aqueles que, ao cruzarem meu caminho o tornaram mais alegre e divertido, diminuindo o peso do dia-a-dia e acabaram assim, por contribuir diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho. Com certeza ficarão sempre em meu coração.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. MATERIAL E MÉTODOS	3
2.1. Descrição da área de estudo e coleta das amostras de solo	3
2.2. Textura das amostras de solo	4
2.3. Caracterização química das amostras de solo	4
2.4. Extração dos óxidos de Fe pedogenéticos	4
2.5. Determinação do teor pseudo-total de metais pesados e enxofre	5
2.6. Análise estatística	5
2.7. Geoprocessamento	7
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	8
4. CONCLUSÕES	23
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
6. LITERATURA CITADA	25

RESUMO

A intensidade e extensão do impacto de atividades antrópicas sobre as características químicas e físicas do solo pode ser avaliada através do mapeamento de dados obtidos em campo (coordenadas) e laboratório, por meio de técnicas de interpolação e a análise da variabilidade espacial realizada através da geoestatística. Este trabalho teve como objetivo avaliar os atributos físicos e químicos de solos urbanos impactados por atividades antrópicas, por meio da estatística descritiva, geoestatística (semivariogramas) e análise visual de mapas gerados pelo método de interpolação *Spline* em ambiente SIG. A área de estudo localizada na RMC, onde os pontos de coleta de solo foram distribuídos em uma malha composta de 130 posições distantes 20 m entre si, e a coleta foi realizada a 10 cm de profundidade para cada ponto amostrado. Para a descrição da dispersão e variabilidade dos dados foi utilizada a análise por estatística descritiva clássica (média, mediana, máximo, mínimo, desvio-padrão, coeficiente de variação (CV) e curtose, enquanto para a caracterização da variabilidade espacial utilizou-se a geoestatística na produção dos semivariogramas. Os dados obtidos em campo (coordenadas UTM) e os dados obtidos em laboratório (atributos) alimentaram um banco de dados em ambiente SIG, que serviram de base para a interpolação dos resultados, utilizando-se a função de aproximação *Splines* Regularizada com Tensão (RST). A grande variabilidade no solo, como influência da atividade antrópica, foi demonstrada pela distribuição não normal da maioria dos atributos, que apresentaram coeficiente de curtose menor que 3, com dispersão dos dados em relação à média, CV médios e todos metais pesados apresentaram efeito pepita puro nos semivariogramas, com total aleatoriedade entre as amostras. A distribuição dos teores de Fe_2O_3DCB e de Fe_2O_3OA refletiram bem as atividades antrópicas na área, como cortes e aterros e criação de redes de drenagens artificiais, distintos dos fatores e processos naturais de formação dos solos. Todos os atributos analisados apresentaram alcance igual a 130m, sendo a malha de amostragem de 20 m, adotada no presente estudo, suficiente para avaliar a variabilidade espacial dos atributos do solo.

Palavras-chave: solos antrópicos, metais pesados, variabilidade espacial, geoestatística, SIG.

ABSTRACT

The intensity and extent of human activities impact on soil's physical and chemical characteristics can be assessed by mapping field (coordinates) and laboratory data using interpolation techniques of the spatial variability and analysis performed by geostatistics. The aim of this study was to evaluate the physical and chemical properties of urban soils impacted by anthropic activities, using descriptive statistics, geostatistics (semivariograms) and visual analysis of maps generated by the *Spline* interpolation method in GIS environment. The study area is located in the MRC, the soil samples were distributed in a mesh composed of 130 points distant 20m from each other, and the sampling was taken at 10cm depth. Classical descriptive statistics (mean, median, maximum, minimum, standard deviation, coefficient of variation - CV and kurtosis) was used to describe the data dispersion and variability, while geostatistic was applied to produce semivariograms that were used for characterizing the spatial variability. The field (UTM coordinates) and laboratory (attributes) data fed a database in GIS software, which served as basis for the interpolation of the results, using the approximation function Regularized *Splines* with Tension (RST). The great variability in the soil, such as the influence of anthropogenic activity was demonstrated by the non-normal distribution of most attributes, which showed kurtosis lower than 3, with data dispersion in relation to the mean, medium CV and all heavy metals presented pure nugget effect in semivariograms with total randomness between samples. The distribution of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{DCB}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{OA}$ content reflected well the anthropogenic activities in the area, such as landfill and artificial drainage networks, distinct from natural factors and processes of soil formation. All attributes presented range equal to 130m, so the sampling grid of 20 m adopted in the present study was sufficient to assess the spatial variability of soil attributes.

Key-words: urban soils, heavy metals, spatial variability, geostatistics, GIS.

1. INTRODUÇÃO

Os recursos estão dispersos pela superfície terrestre, como resultado de processos naturais de milhões de anos e são apropriados pelos grupos sociais de acordo com sua capacidade de criar novos ambientes (Ribeiro, 2010). Neste contexto dá-se uma ênfase ao impacto ambiental, pois são muitas vezes acelerados e aumentados pela intervenção antrópica. Os impactos ambientais são definidos como toda ação ou atividade natural ou antrópica, que produz alterações bruscas em todo o meio ambiente ou apenas em alguns de seus componentes (Tomasi, 1994).

Como resultado da atividade antrópica, ocorrem grandes alterações na constituição natural do ambiente, e o solo por ser o *locus* da atividade humana é um dos mais afetados pela antropização (Pedron et al., 2004), sendo que a contaminação do solo por metais pesados está entre uma das principais causas da deterioração das águas subterrâneas, devido sua persistência no ambiente e elevado poder de toxicidade, limitando o aproveitamento dos recursos hídricos (Bosco, 2008).

Os metais pesados podem estar no solo na forma iônica, ocupando os sítios de troca, hidratados ou precipitados na solução do solo, complexados na matéria orgânica ou formando complexos estáveis com óxidos de Fe e de Al (Santos, 2005).

A estimativa de influência da atividade antrópica sobre a contaminação do solo é geralmente feita através da comparação com os valores de referência de qualidade (Biasioli et al., 2006). Atualmente a legislação brasileira conta com a resolução do CONAMA 420/2009, a qual dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo, quanto a presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009).

Os valores de referência de qualidade (VRQ) são os teores naturais de metais pesados, influenciados por fatores e processos pedogenéticos, o valor de prevenção (VP) refere-se ao teor de metal pesado alterado, ou seja, adicionado antrópicamente e requer monitoramento das fontes poluidoras. O valor de intervenção (VI) refere-se ao teor máximo permitido, e a partir daquele valor o solo deve ser recuperado antes de ser utilizado (CETESB, 2005).

No presente estudo, os teores dos metais pesados foram estimados pelo método SW 846-3051A (USEPA, 2007), que extrai os metais nas fases trocável, não trocável, oclusos nos óxidos de Fe e Al e na matéria orgânica, mas não extrai os metais que fazem parte da estrutura dos minerais silicatados. Esse método também é conhecido como extração pseudototal de metais e correlaciona com a mobilidade e biodisponibilidade desses poluentes (Amaral Sobrinho et al., 2009).

Uma forma bastante prática de avaliar a intensidade e extensão do impacto de atividades antrópicas sobre as características químicas e físicas do solo é o mapeamento de dados obtidos em

laboratório por meio de técnicas de interpolação, como o método *Spline* nos sistemas SIG e a análise da variabilidade espacial realizada através da geoestatística.

A geoestatística, que caracteriza a variabilidade espacial do atributo por meio da dependência espacial entre as amostras (Vieira, 2000; Carvalho et al., 2002), ao contrário da estatística clássica que tem como premissa a independência entre amostras.

As técnicas de geoestatística têm sido utilizadas para descrever a contaminação dos solos urbanos altamente impactados por atividades antrópicas. Imperato et al. (2003) avaliaram solos em Nápoles na Itália, através dos mapas interpolados, puderam concluir que o enriquecimento de metais pesados em superfície estava claramente ligado à poluição antrópica, e pontos com elevadas concentrações de metais pesados foram observados nas proximidades de depósitos de combustível.

A variabilidade espacial dos atributos do solo sob condições naturais, ou que sofreram baixo impacto de atividades humanas, é conhecida há vários anos (Burrough, 1993), sendo largamente empregada em mapeamento nas divisões de diferentes unidades de solos (Debella-Gilo & Etzelmuller, 2009; Prates et al., 2012) e estudos de variabilidade espacial dos atributos do solo (Seibert et al., 2007; Brown et al., 2004; Gallant & Dowling, 2003). O solo naturalmente apresenta heterogeneidade e sua variabilidade espacial, horizontal e vertical, é dependente dos fatores e processos de formação e relacionado ao manejo (Jenny, 1941; Souza et al., 2001).

Estudos de variabilidade espacial de atributos do solo em ambientes antrópicos podem ser complexos devido a diferenças de material adicionado, estratificação do solo em camadas e alterações paisagísticas que dificultam a identificação dos processos pedogenéticos. A abordagem pela geoestatística pode revelar limitações como os pressupostos de continuidade e estacionariedade, já que solos antrópicos não são considerados como um sistema contínuo e seu desenvolvimento é fortemente influenciado pela atividade humana (Biasioli et al., 2006).

Este trabalho teve como objetivo avaliar os atributos físicos e químicos de solos urbanos impactados por atividades antrópicas, por meio da estatística descritiva, geoestatística (semivariogramas) e análise visual de mapas gerados pelo método de interpolação *Spline* em ambiente SIG.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Descrição da área de estudo e coleta das amostras de solo

A área de estudo (FIGURA 1) está localizada no pólo industrial de Araucária-PR na Região Metropolitana de Curitiba (RMC) entre as coordenadas planas (W=664190.0; S=7172310.0 e E=664480.0; N=7172700), referenciadas ao Datum SAD 69 e meridiano central 51° W.Gr.

A área está sendo preparada para instalação de uma indústria, e para isso sofreu alterações recentes, como recapeamento e terraplanagem, com adição de resíduos de construção civil advindos de aterros da região. Na divisa com a face oeste da área há uma distribuidora de combustível e na face leste em cotas superiores, há uma envasadora de gás, que faz a lavagem dos botijões de gás e despejam o resíduo líquido desta lavagem em uma vala, que cai diretamente no solo da área de estudo. Em sua porção sul a área de estudo é tangenciada pela Rodovia do Xisto, que apresenta intenso fluxo de veículos e grande potencial de emissões atmosféricas.

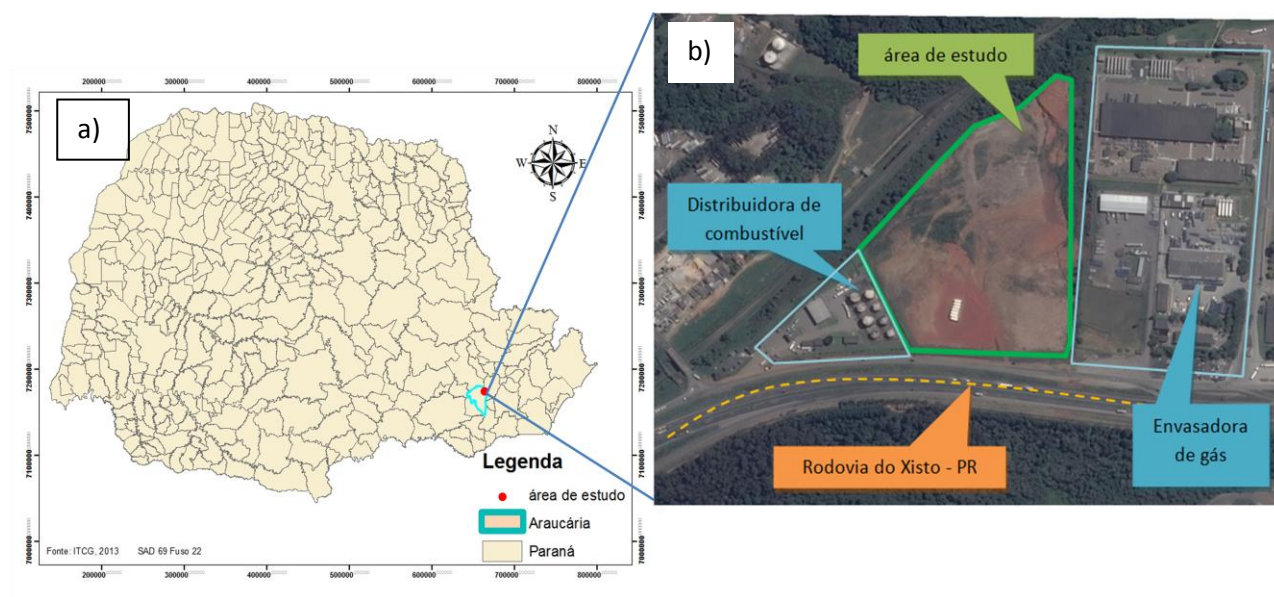


FIGURA 1. Localização da área de estudo inserida no município de Araucária-PR (a) e imagem orbital Pleiades® da área de estudo, com indicações de atividades industriais no entorno (b)

Os pontos de coleta de solo foram distribuídos em uma malha composta de 130 posições distantes 20 m entre si. A coleta foi realizada a 10 cm de profundidade para cada ponto amostrado, com auxílio de uma pá reta. Foram coletadas 5 subamostras de solo, dentro de um raio de 5 m de diâmetro para cada ponto amostral, compondo uma amostra composta.

As amostras foram homogeneizadas e destorroadas, secas em estufa a 40 C° por 72 horas, tamisadas em grau e peneiradas em malha de 2mm para obtenção da terra fina seca em estufa (TFSE).

2.2. Textura das amostras de solo

Os teores de areia, silte e argila foram determinados utilizando o Método do Densímetro de Bouyoucos (Gee & Bauder, 2002). Em frascos de vidro foram adicionados 40g de solo seco e 200 mL de solução dispersante composta por NaOH 0,4 mol L⁻¹ e (NaPO₃)₆ 0,06 mol L⁻¹. Após 16 horas de agitação com solução dispersante, as amostras foram passadas para provetas de 1000 mL. Com auxílio de um agitador manual, procedeu-se a agitação por 40 segundos e realizada a primeira leitura do teor de areia. Após sedimentação de 2 horas procedeu-se a leitura de argila. O teor de silte é estimado pela diferença entre a primeira e segunda leituras.

2.3. Caracterização Química das amostras de solo

Os atributos químicos foram determinados de acordo com os procedimentos descritos por EMBRAPA (1997): pH CaCl₂ e SMP, na relação solo/solução 1:2,5; teores trocáveis de Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺, extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; teores disponíveis de P e trocáveis de Na e K⁺, extraídos com solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ e HCl 0,025 mol L⁻¹ (Mehlich⁻¹) e; teores de carbono orgânico pelo método Walkley-Black (K₂Cr₂O₇ 0,167 mol L⁻¹ e H₂SO₄ concentrado). A acidez potencial (H+Al³⁺) foi estimada com base nos valores de pH SMP (EMBRAPA, 1997).

2.4. Extração dos óxidos de Fe pedogenéticos das amostras de solo

Os óxidos de ferro de baixa cristalinidade foram extraídos com oxalato ácido de amônio (OA) no escuro (McKeague, 1978). Em tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL foram acondicionados 0,4 g de amostra seca em estufa a 40 °C e 10 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0. Os tubos foram mantidos em agitação por 2h no escuro, e suspensão foi centrifugada a 3.000rpm. Os sobrenadantes foram recolhidos e acondicionados em frascos âmbar com 3% de HNO₃ para conservação dos extratos. Os teores de Fe foram determinados por colorimetria, usando-se como indicador a ortofenantrolina, sendo a leitura em aparelho UV-VIS.

Os óxidos de Fe cristalinos foram extraídos por meio de três extrações sucessivas (35 min cada extração) com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) em banho-maria (65 C°). Em tubos de centrífuga foram adicionados 2,0 g de amostra seca em estuda a 40C° e 40 mL de citrato de sódio

0,3 mol L⁻¹, 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹ e 1 g de ditionito de sódio em pó no início do aquecimento e mais 1 g após 20 min (Mehra & Jackson, 1960). O extrato das três extrações foram combinados e o teor de Fe determinado pelo método colorimétrico.

Para a remoção do excesso de sais, ao final das extrações lavou-se o resíduo duas vezes com 80 mL de (NH₄)₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹ e uma vez com 50 mL de água deionizada. Após a lavagem, as amostras foram secas em estufa a 40 °C e pesadas para o controle da perda de massa da amostra pelos tratamentos com OA e DCB.

2.5. Determinação do teor pseudo-total de metais pesados e enxofre das amostras de solo (3051A - USEPA, 2007)

Para extração pseudo-total dos metais pesados (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn) e de enxofre foi utilizado o método SW 846-3051A (USEPA, 2007). Em tubos de teflon foram acondicionados 0,5g de amostra de solo (secas em estufa a 40°C e tamisadas em malha de 0,2mm), 9ml de HNO₃ e 3ml de HCl concentrados. A digestão parcial foi realizada em forno de microondas, sendo a potência elevada para 1000W e a temperatura a 175°C nos primeiros cinco minutos, e mantidas essas condições por mais dez minutos. Os extratos foram filtrados em papel de filtragem lenta e recolhidos em balões de 25ml. Após a filtragem os volumes dos balões foram completados com água deionizada. A leitura do teor de metais pesados e S foi feita em duplicata, realizada em Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

2.6. Análise Estatística

Os valores dos atributos foram analisados por meio da estatística descritiva, considerando-se os valores mínimos e máximos, a média, mediana, desvio-padrão, e coeficiente de variação (CV). Foram utilizados os critérios descritos por Warrick & Nielsen (1980) para classificação dos valores de CV: baixa variabilidade (CV < 12 %), média variabilidade (12 % < CV < 62 %) e alta variabilidade (CV > 62 %).

O coeficiente de curtose se refere à elevação ou achatamento da distribuição dos dados, comparada com a distribuição normal, quando (curtose = 3) indica que a distribuição é normal, para (curtose < 3) a distribuição dos dados segue uma curva platicúrtica, e os dados apresentam dispersão em relação à média, para (curtose > 3) a distribuição dos dados segue uma curva leptocúrtica e mais pontiaguda, e os dados apresentam-se concentrados em torno da média (Hair et al., 2009).

Para descrição da variabilidade espacial dos dados foram gerados semivariogramas usando-se o pacote GeoR do programa R Studio (R Development Core Team, 2008), que se baseia na seguinte equação:

$$2\gamma(h) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{ [Z(x+h) - Z(x)]^2 \}$$

em que: $2\gamma(h)$ – função variograma; $Z(x)$ – valor do ponto amostrado no espaço; n – número de intervalos de dados; h – distância entre dois dados subsequentes.

O semivariograma possui feições que descrevem a variabilidade espacial dos seguintes atributos (Vieira et al., 2010): (1) Amplitude (a) – distância a partir da qual as amostras passam a ser independentes entre si; (2) Patamar ($C0 + C1$) – valor de variância em que ela se estabiliza; e (3) efeito-pepita ($C0$) – descontinuidade da origem do semivariograma em que teoricamente se atribui a erros de amostragem, como espaçamento muito grande entre amostras.

Outro parâmetro extraído do semivariograma é o grau de dependência espacial (GD), que mede a porcentagem da variância estruturada ($C1$) no valor do patamar: $[GD = (C1/C0 + C1)*100]$.

De acordo com Cambardela et al. (1994) e Zimback (2001) os valores de dependência espacial (GD) são classificados como: forte dependência espacial ($< 25 \%$), moderada dependência espacial ($25 \% < GD \leq 75 \%$) e baixa dependência espacial ($> 75 \%$). Quando não há dependência espacial, a variável comporta-se de forma aleatória, sendo neste caso caracterizado por um semivariograma com efeito pepita puro, ou seja, o atributo não possui relação com a distância.

Compreende-se, pela análise, o levantamento do semivariograma experimental e, posteriormente, o ajuste a uma família de modelos teóricos, permitindo visualizar a natureza da variação espacial das variáveis estudadas (Journel & Huijbregts, 1978; Mcbratney & Webster, 1986).

O modelo exponencial, assim como o modelo *matern* (GeoR, Rstudio), pertencente à família *Matérn* de funções de correlação, atingem o patamar assintoticamente, com o alcance prático definido como a distância na qual o valor do modelo é 95% do patamar (Isaaks e Srivastava, 1989).

O modelo *wave (hole effect)* específico do (GeoR, Rstudio), não atinge o patamar, e continua aumentando a variância enquanto a distância aumenta. O modelo *hole effect* é utilizado para modelar fenômenos que possuem capacidade infinita de dispersão.

A escolha dos modelos de semivariogramas foram baseadas no menor AIC (Akaike, 1983) e maior BIC (Bayesian Information Criterion) (Macbratney e Webster, 1986). É uma medida de discrepância entre as linhas do modelo verdadeiro e o modelo aproximado. A distância de Kulback e Leibler com a Máxima Verossimilhança, surgindo o AIC (Akaike, 1983). O AIC é dado pela seguinte expressão: $AIC = [-2 \log L + 2k]$

em que (L) é a Verossimilhança Maximizada do modelo candidato e (k) é o número de parâmetros deste modelo.

Devido ao grande número de variáveis (27) foi aplicada a análise de componentes principais, utilizando o software Matlab (Mathworks Inc., 2011), visando diminuir o número de variáveis e facilitar a compreensão daquelas mais determinantes na variabilidade espacial dos dados.

2.7. Geoprocessamento

A etapa de geoprocessamento foi realizada em ambiente SIG (Sistemas de Informações Geográficas) pelo uso dos softwares ARCGIS e GRASS GIS (GRASS Development Team, 2012). A área de estudo foi configurada com resolução espacial de 1 m em um retângulo envolvente com coordenadas planas (W=664190.0; S=7172310.0 e E=664480.0; N=7172700), referenciadas ao Datum SAD 69 e meridiano central 51° W.Gr. Os pontos de coleta distribuídos em uma malha composta de 130 posições distantes aproximadamente 20 metros entre si, onde foram tomadas as coordenadas UTM (x, y, z) de cada ponto amostral com auxílio de um equipamento (Global Position System) GPS Geodésico Leica 900.

As coordenadas x, y e z possibilitaram a geração de um modelo digital de elevação (MDE) (FIGURA 2). Os dados obtidos em campo (coordenadas UTM) e os dados obtidos em laboratório (atributos) alimentaram um banco de dados em ambiente SIG, que serviram de base para a interpolação dos resultados. A distribuição espacial dos dados foi realizada utilizando-se a função de aproximação *Splines* Regularizada com Tensão (RST) (Mitasova & Mitas, 1993; Mitasova & Hofierka, 1993) com o uso dos softwares Arcgis e GRASSGIS. A performance dessa função foi controlada principalmente pelo ajuste de dois parâmetros: Tensão e Suavidade (GRASS Development Team, 2012; Neteler & Mitasova, 2008).

O parâmetro tensão exerce o controle para que a superfície resultante do cálculo se comporte como uma membrana, ou seja, uma superfície maleável tentando se ajustar sobre uma malha de pontos com maior ou menor facilidade, dependendo do valor utilizado no cálculo.

O parâmetro suavidade exerce o controle sobre os desvios entre a superfície resultante do cálculo e os pontos da malha. Especificamente, se o parâmetro de suavidade for configurado em zero, então o cálculo será de interpolação, em vez de aproximação, uma vez que a superfície resultante passará exatamente sobre os pontos em vez de desviá-los.

Para encontrar a melhor combinação de tensão e suavidade, o comando da função fornece uma opção de validação cruzada (GRASS Development Team, 2012) pelo método “leave-one-out”. Nesse método, é retirado um ponto do conjunto de dados e realizado o cálculo de aproximação pela função estimando um valor para a posição do ponto retirado, com base nos dados restantes. Dessa forma, o procedimento é realizado para todos os pontos do conjunto de dados.

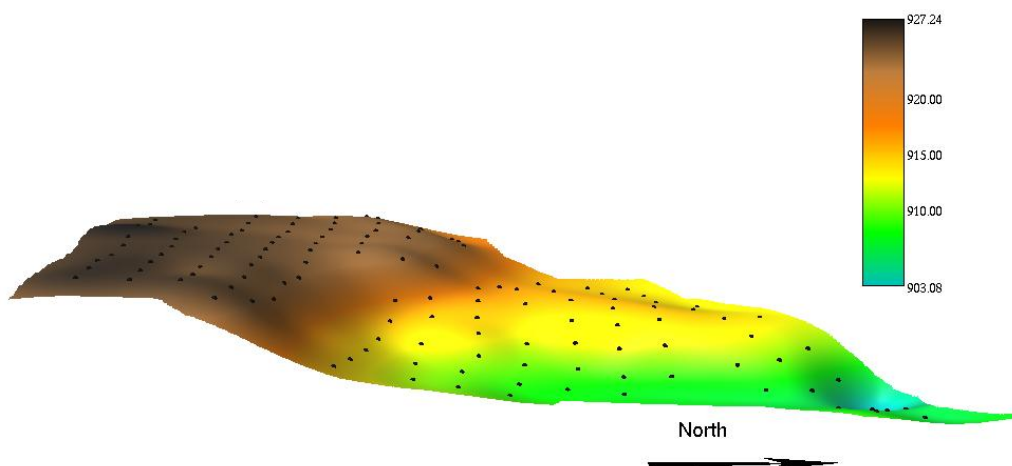


FIGURA 2. Modelo digital de elevação (MDE) com os pontos de coleta de amostra de solo.

Para avaliar o desempenho do processo de interpolação e procedimento de validação cruzada foram utilizadas estatísticas univariadas, para mostrar o resultado com o menor erro de previsão (Robinson & Metternicht, 2006; Hofierka et al. 2007). Os valores de raiz quadrada média do erro (RMSE) foram determinadas usando a seguinte equação:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - X_{est,i})^2}{n}}$$

em que X_{obs} é o valor observado; X_{est} é o valor estimado; n é o número de observações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da estatística descritiva estão demonstrados na TABELA 1.

O coeficiente de variação (CV) fornece a distribuição dos dados e quantifica de forma relativa, quanto os valores estão se distanciando da média. Para classificação dos valores de (CV) foram adotados os critérios definidos por Warrick & Nielsen (1980), baixa variabilidade (CV < 12%), média variabilidade (12 % < CV < 62 %) e alta variabilidade (CV > 62 %).

Os atributos Al^{3+} , P e Ni apresentaram CV altos e para todos os demais o CV apresentou média variabilidade. Estes dados corroboram com dados obtidos por Oliveira Junior et al. (2010) que avaliaram atributos físicos e químicos de solos agrícolas da Região Metropolitana de Curitiba e também encontraram CV altos para P e Al^{3+} , o que nos indica que os altos CV encontrados para P e Al^{3+} não estão relacionados à interferência antrópica, mas sim às variações comuns do ambiente.

TABELA 1. Estatística descritiva dos atributos físicos e químicos das amostras de solo.

	mínimo	máximo	média	mediana	variância	DP	DM	CV (%)	curtose
Areia (g kg ⁻¹)	37,5	450	228,83	225,00	6084,66	78,00	57,65	34,09	0,851
Silte (g kg ⁻¹)	62,5	275	181,27	187,50	1688,52	41,09	32,00	22,67	0,072
Argila (g kg ⁻¹)	312,5	812,5	589,90	587,50	8878,62	94,23	70,28	15,97	0,686
pH CaCl ₂	3,5	5,7	4,15	4,00	0,31	0,56	0,44	13,45	0,218
pH SMP	3,8	6,9	5,29	5,31	0,73	0,86	0,75	16,18	-1,286
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	0	10,42	2,80	2,44	5,75	2,40	2,00	85,54	-0,129
Ca ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,5	16,6	5,42	4,70	9,83	3,13	2,51	57,81	1,051
Mg ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,2	5,3	2,16	2,10	1,39	1,18	0,96	54,57	-0,494
Na ⁺ (cmolc dm ⁻³)	0	0,46	0,15	0,13	0,01	0,09	0,07	59,04	2,278
K ⁺ (cmolc dm ⁻³)	0,01	0,68	0,25	0,23	0,02	0,14	0,11	56,73	0,735
CTC (cmolc dm ⁻³)	7,28	38,09	18,17	16,38	48,86	6,99	5,60	38,46	-0,195
P (mg kg ⁻¹)	0,3	61,2	4,94	3,70	47,54	6,89	3,04	139,64	40,179
C (g dm ⁻³)	2,4	25,3	9,70	9,60	18,71	4,33	3,41	44,60	0,493
Fe ₂ O ₃ DCB (g kg ⁻¹)	20,46	238,8	84,78	84,59	1724,77	41,53	31,39	48,98	1,141
Fe ₂ O ₃ OA (g kg ⁻¹)	0,53	9,8	4,77	4,77	5,42	2,33	1,95	48,81	-0,885
As (mg kg ⁻¹)	3,42	15,25	7,78	7,89	4,64	2,15	1,71	27,69	0,451
Ba (mg kg ⁻¹)	27,36	303,2	106,11	97,46	2490,38	49,90	36,60	47,03	2,137
Cd (mg kg ⁻¹)	0,23	0,84	0,48	0,46	0,02	0,12	0,10	25,79	0,093
Cr (mg kg ⁻¹)	22,6	146,1	41,15	36,51	352,82	18,78	10,73	45,65	12,061
Cu (mg kg ⁻¹)	15,36	111,9	31,30	23,92	318,35	17,84	12,28	57,00	7,070
Ni (mg kg ⁻¹)	2,97	86,07	16,97	13,67	184,17	13,57	7,46	79,95	11,300
Pb (mg kg ⁻¹)	15,67	64,36	27,54	26,50	42,06	6,49	3,74	23,55	14,736
Zn (mg kg ⁻¹)	16,0	152,7	44,58	42,83	231,68	15,22	9,54	34,14	19,245
Sb (mg kg ⁻¹)	1	5,38	2,72	2,63	0,64	0,80	0,65	29,46	-0,014
V (mg kg ⁻¹)	42,69	115,4	75,01	74,60	128,15	11,32	8,85	15,09	0,834
S (mg kg ⁻¹)	84,08	422	195,30	187,22	2725,33	52,20	39,46	26,73	2,686

DP: desvio-padrão; DM: desvio médio; CV: coeficiente de variação;

Fe₂O₃DCB: óxidos de Fe cristalinos extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato;

Fe₂O₃OA: óxidos de Fe amorfos extraídos com oxalato ácido de amônio no escuro.

O coeficiente de curtose se refere à elevação ou achatamento da distribuição dos dados, comparada com a distribuição normal. O S apresentou curtose de 2,686 próximo de 3 (TABELA 1), sendo o único a apresentar distribuição próxima da normal. A distribuição relativamente homogênea de enxofre no solo (FIGURA 6e) indica adições constantes de formas gasosas de enxofre dissolvidos na água da chuva, bem como de partículas sólidas de poeira carregadas de material particulado, devido a proximidade das chaminés das indústrias. Consideráveis quantidades anuais de S podem ser depositadas nos solos através das precipitações, contudo, podem variar em função do local e da época do ano (Jordan & Ensminger, 1958).

Para o Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e P o coeficiente de curtose foi maior que 3 com distribuição dos dados concentrada em torno da média (Hair et al., 2009). Resultados semelhantes foram obtidos por (Biasoli et al., 2006), onde os metais Pb, Zn e Cu com maior influência de processos urbanos, apresentaram maior desvio da curva normal.

O principal evento que levou os dados a não seguir a distribuição normal foram valores pontuais anômalos para a maioria dos parâmetros físicos e químicos dos solos. Esse comportamento é comum em áreas urbanas intensamente antropizadas, onde a interação do homem com o terreno é de forma aleatória e pontual, como cortes, aterros, emissão de poluentes sólidos e líquidos, etc. Mesmo em pequenas glebas de solos agrícolas, a variabilidade dos atributos do solo avaliada pela estatística clássica, pode ser considerada elevada (Oliveira Junior et al., 2010), tendendo a aumentar com a interferência antrópica.

Os dados também foram analisados por meio da geoestatística (TABELA 2), através das feições obtidas dos semivariogramas. Os coeficientes do semivariograma (FIGURA 3) descrevem a variabilidade espacial, sendo que o alcance determina a distância em que ocorre a dependência espacial entre o conjunto de amostras, a variância (C1) mostra o grau de decaimento do peso atribuído às amostras, e o efeito-pepita (C0) determina o grau de aleatoriedade das amostras (Florenzano, 2008).

Todos os atributos analisados apresentaram alcance igual a 130m (TABELA 2), sendo superior à malha de amostragem de 20 m, adotada para este trabalho. Carvalho et al. (2002) e Oliveira Júnior et al. (2014) também observaram valores de alcance superiores à malha de amostragem para a maioria dos atributos dos solos estudados. Ainda Carvalho et al. (2002) afirmaram que as amostras de solo devem ser coletadas a uma distância equivalente à metade do alcance, o que indica que a malha de amostragem de 20 m, adotada no presente estudo, foi suficiente para avaliar a variabilidade espacial dos atributos do solo.

TABELA 2. Parâmetros geoestatísticos e das feições dos semivariogramas para os atributos físicos e químicos das amostras de solo.

Atributo	modelo	efeito		alcance (m)	variância		GD %
		pepita C0	patamar C1+C0		C1	C1/(C1+C0)*100	
pH CaCl ₂	<i>Wave</i>	0,13	0,3	130	0,17	56,67	
Al (cmolc dm ⁻³)	<i>Wave</i>	2,31	5,0	130	2,69	53,86	
Ca (cmolc dm ⁻³)	Exponencial	4,00	10,0	130	6,00	60,00	
Mg (cmolc dm ⁻³)	Exponencial	0,50	1,5	130	1,00	66,67	
P (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
C (g kg ⁻¹)	<i>Matern</i>	10,10	20,0	130	9,90	49,50	
areia (g kg ⁻¹)	Exponencial	3285,00	7000,0	130	3715,00	53,07	
Silte (g kg ⁻¹)	<i>Matern</i>	1000,00	1500,0	130	500,00	33,33	
Argila (g kg ⁻¹)	Exponencial	4000,00	10000,0	130	6000,00	60,00	
Fe ₂ O ₃ ^(DCB) (g kg ⁻¹)	<i>Wave</i>	1200,00	1250,0	130	50,00	4,00	
Fe ₂ O ₃ ^(OA) (g kg ⁻¹)	Exponencial	2,60	5,8	130	3,20	55,17	
As (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
Ba (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
Cd (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
Cr (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
Ni (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
Pb (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
Zn (mg kg ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
S (mg kg ⁻¹)	<i>Wave</i>	1480,00	2500,0	130	1020,00	40,80	

GD: grau de dependência espacial (C1/(C1+C0)*100); Fe₂O₃DCB: óxidos de Fe cristalinos extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato; Fe₂O₃OA: óxidos de Fe amorfos extraídos com oxalato ácido de amônio no escuro.

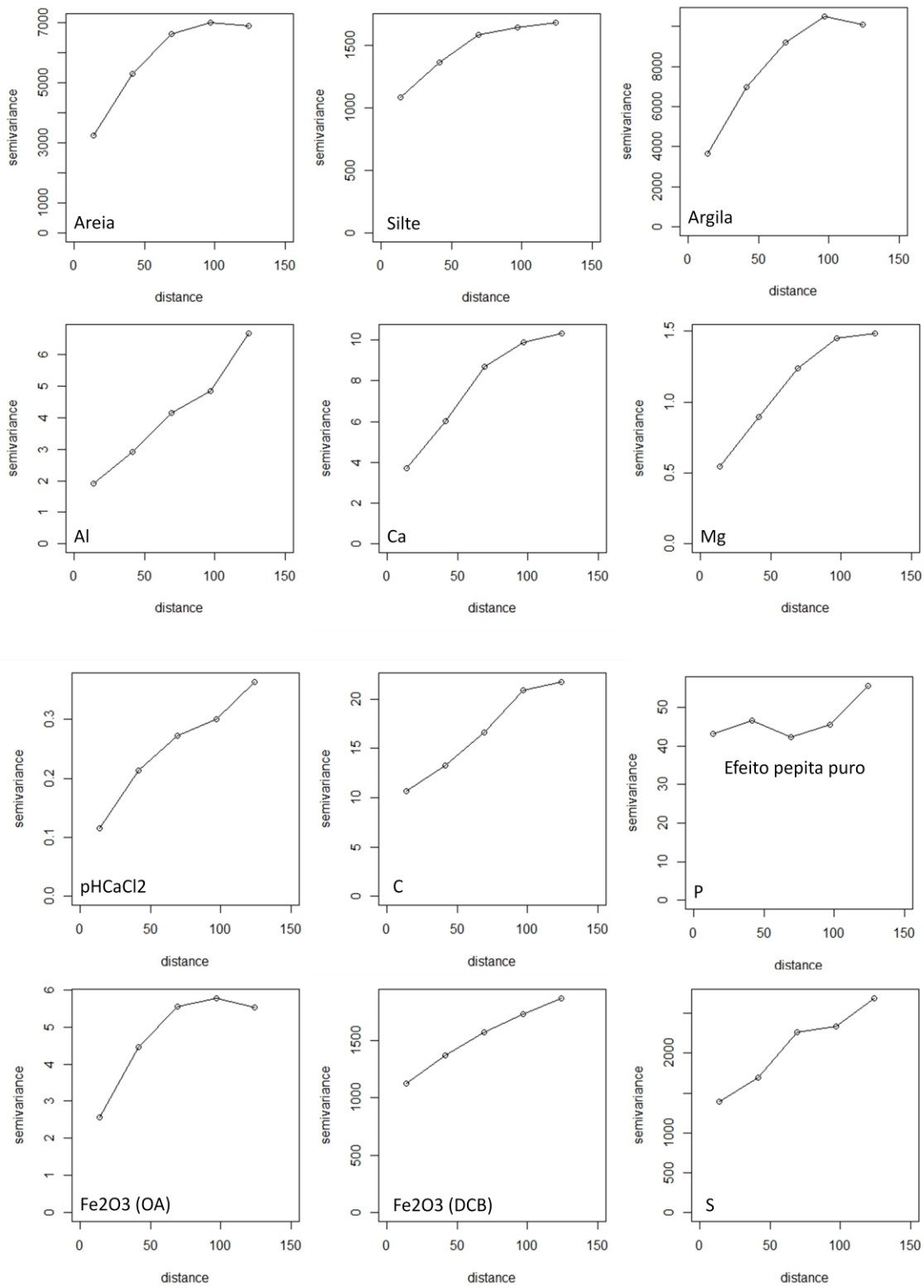


FIGURA 3. Semivariogramas dos atributos físicos e químicos das amostras de solo.

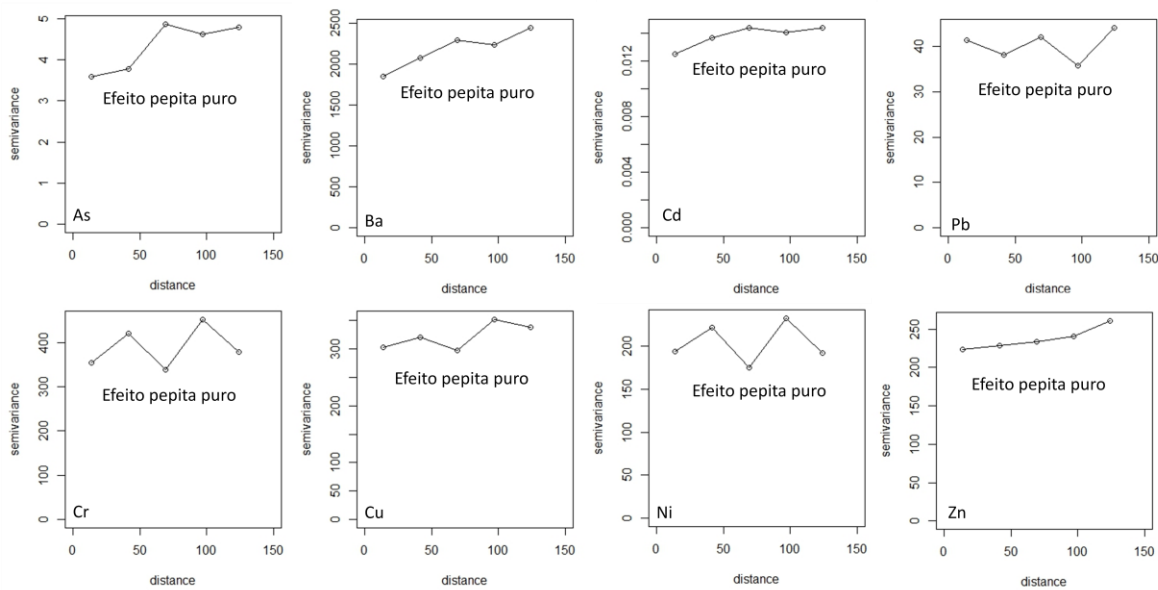


FIGURA 4. Semivariogramas dos metais pesados das amostras de solo.

Para observar o grau de aleatoriedade das amostras foi utilizado o efeito-pepita dos semivariogramas (TABELA 2 e FIGURAS 3 e 4). O efeito pepita é um parâmetro importante do semivariograma, pois reflete o erro analítico, indicando uma variabilidade não explicada (ao acaso) de um ponto para o outro, que pode ser devida a erros de medidas ou microvariações não detectadas em função da distância de amostragem utilizada, sendo impossível quantificar a contribuição individual dos erros de medições ou da variabilidade (Vieira, 2000); quanto maior o efeito pepita, mais fraca a dependência espacial.

Na análise dos atributos físicos, os teores de areia, silte e argila apresentaram CV médios e curtose < 3 (TABELA 1) indicando achatamento e dispersão dos dados em relação à média. A estatística descritiva para os atributos físicos com médios CV indica as alterações antrópicas na área, já que em solos naturais a textura apresenta baixa variação (Campos et al., 2007). As frações granulométricas areia, silte e argila obtiveram GD moderada (TABELA 2), corroborando com dados obtidos em outros trabalhos, onde a textura dos solos tem sido relatada com moderada ou alta dependência espacial e de baixa variação em solos sob condições naturais e cultivados (Reichardt & Timm, 2004; Amaro Filho et al., 2007; Campos et al., 2007). Na ACP a fração argila apresentou correlação de 0,9911 com a CP1 (TABELA 3) evidenciando que as trocas iônicas ocorrem nos colóides do solo presentes nesta fração, e influenciou a variabilidade de todos os atributos químicos.

Os teores de Ca e Mg apresentaram CV de 57,81% e 54,57% com média variabilidade e achatamento dos dados em relação à média, obtido pelo coeficiente de curtose < 3 para ambos

atributos (TABELA 1). O efeito-pepita baixo, bem como a variância C1 (TABELA 2) indica que a variabilidade ao acaso é pequena, com GD moderada de 60% e 66,67% respectivamente.

Na porção mais sudeste da área, com maiores teores de Ca, Mg e valores de pH (FIGURAS 5g,h,b), houve adição de resíduos de construção civil. Além do efeito corretivo desse material verificou-se também aumento nos teores de areia em posição equivalente na área (FIGURA 5c).

Na Análise por Componentes Principais (TABELA 3) os teores de Ca, Mg e silte apresentaram correlações de 0,3592, 0,4009 e 0,2872, respectivamente, com a CP2. O pH e a fração areia se correlacionaram com a CP3, indicando que foram afetados pelos mesmos fatores antrópicos. Biasoli et al. (2006) estudaram solos antrópicos e também observaram pH e teores de Ca, Mg e areia mais elevados provenientes de resíduos de construção civil incorporados ao solo. Altos teores de Ca e Mg são explicados porque a dolomita e a calcita fazem parte da cal, cimento e argamassa. Em estudo com resíduos de construção civil, Mariano (2008) realizou análises de difratogramas de raios X na fração areia de resíduos e observou picos característicos de quartzo, calcita e dolomita.

Os óxidos de Fe cristalinos ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{DCB}$) (extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato) apresentaram CV de 44,60% (Tabela 1) com média variabilidade dos dados e GD 4% (TABELA 2), com alta dependência espacial, evidenciando que os processos antrópicos na área afetaram significativamente na distribuição espacial dos óxidos de ferro cristalinos. Os óxidos de Fe amorfos ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{OA}$) (extraídos com oxalato ácido de amônio) com CV de 48,81% com média variabilidade e GD de 55,17%, de moderada dependência espacial.

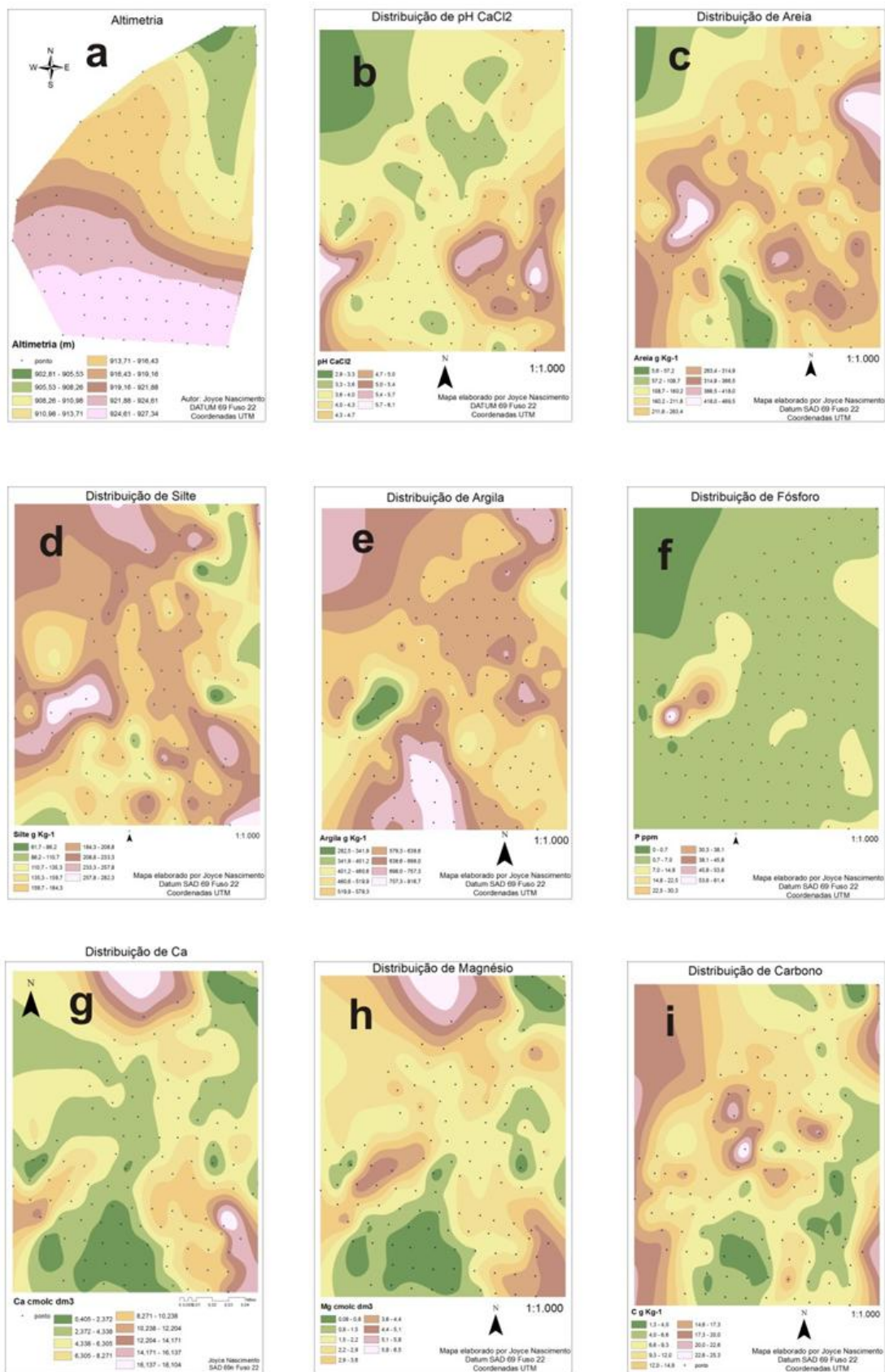


FIGURA 5. Mapas de distribuição de (a) altimetria, (b) pH, (c) areia, (d) silte, (e) argila, (f) P, (g) Ca, (h) Mg, e (i) C das amostras de solo.

TABELA 3. Análise de componentes principais: correlações dos atributos físicos e químicos das amostras de solo com as principais componentes

VARIÁVEL *variância explicada	CP1 60,59%	CP2 13,82%	CP3 9,04%	CP4 6,94%	CP5 4,85%	CP6 2,51%	CP7 0,86%	CP8 0,48%
pH CaCl2	-0.4655	-0.0146	<u>0.2822</u>	0.0601	-0.3120	0.0305	0.0066	0.1306
pH SMP	-0.3126	-0.1133	<u>0.4279</u>	-0.0059	-0.2959	-0.0745	-0.0396	0.1945
Al ³⁺ (cmolc dm ⁻³)	0.2735	0.1696	-0.3508	0.0124	0.2687	0.1124	0.0604	-0.2229
Ca ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	-0.6300	<u>0.3592</u>	-0.0736	0.1451	-0.1292	0.0699	-0.0098	-0.0156
Mg ²⁺ (cmolc dm ⁻³)	-0.7080	<u>0.4009</u>	-0.1623	0.0465	-0.0101	0.0729	-0.0266	-0.0713
Na ⁺ (cmolc dm ⁻³)	-0.2532	<u>0.2228</u>	-0.2322	0.0697	0.0155	0.0307	-0.0660	-0.1238
K ⁺ (cmolc dm ⁻³)	-0.3806	<u>0.2123</u>	-0.3354	-0.0627	-0.0785	0.0527	-0.0650	-0.1018
P (mg kg ⁻¹)	-0.6051	<u>0.1261</u>	-0.0536	-0.1061	-0.1435	0.0249	-0.1069	0.1124
C (g dm ⁻³)	-0.2972	-0.2359	-0.2934	-0.3731	0.0343	0.0589	0.0500	-0.1251
CTC (comc dm ⁻³)	-0.2096	<u>0.4213</u>	-0.4472	0.1127	0.1792	0.1338	0.0341	-0.2086
areia (g kg ⁻¹)	-0.9379	-0.1986	<u>0.2622</u>	-0.0425	0.1009	0.0036	-0.0030	-0.0040
silte (g kg ⁻¹)	-0.4921	<u>0.2872</u>	-0.7294	-0.0836	-0.3685	0.0178	0.0041	0.0139
argila (g kg ⁻¹)	<u>0.9911</u>	0.0391	0.1010	0.0012	0.0771	-0.0108	0.0006	-0.0028
Fe ₂ O ₃ DCB (g kg ⁻¹)	0.2969	-0.2661	<u>0.5344</u>	-0.4365	-0.5908	0.1252	0.0050	0.0106
Fe ₂ O ₃ OA (g kg ⁻¹)	-0.3908	0.0352	-0.3978	-0.0751	0.0967	-0.0554	0.0421	-0.0653
As (mg kg ⁻¹)	-0.0836	-0.3181	0.0753	-0.0057	0.0492	-0.0533	-0.1971	<u>0.4692</u>
Ba (mg kg ⁻¹)	-0.3752	<u>0.6739</u>	0.0881	-0.5801	0.2415	0.0350	0.0058	0.0289
Cd (mg kg ⁻¹)	0.0474	0.1607	-0.0146	-0.2479	-0.1208	-0.0756	-0.0756	<u>0.3372</u>
Cr (mg kg ⁻¹)	-0.1292	-0.0646	0.1733	-0.0907	-0.1925	-0.8862	<u>0.3140</u>	0.1145
Cu (mg kg ⁻¹)	0.0068	-0.0153	0.0786	-0.1872	-0.1602	-0.6639	-0.6920	-0.0027
Ni (mg kg ⁻¹)	-0.1633	0.1038	0.1570	-0.1831	-0.1760	-0.8277	<u>0.3608</u>	-0.0417
Pb (mg kg ⁻¹)	-0.1642	0.1197	0.0515	-0.1790	0.1122	0.2377	-0.1279	<u>0.4670</u>
Sb (mg kg ⁻¹)	0.0266	-0.1614	0.1239	0.1082	-0.1164	-0.1686	-0.1492	<u>0.4330</u>
V (mg kg ⁻¹)	0.1867	-0.4256	-0.0145	0.2331	0.1472	-0.0710	-0.0963	<u>0.7729</u>
Zn (mg kg ⁻¹)	-0.4160	<u>0.2766</u>	0.0551	-0.4590	-0.0315	-0.4576	-0.0502	-0.2786
S (mg kg ⁻¹)	<u>0.1949</u>	-0.8025	-0.3382	-0.4129	0.1814	-0.0060	0.0080	-0.0039

Fe₂O₃^{DCB}: óxidos de Fe cristalinos extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato;

Fe₂O₃^{OA}: óxidos de Fe amorfos extraídos com oxalato ácido de amônio no escuro.

No processo de reafeiçoamento da área para a construção civil, na porção sul foi adicionado solo mais vermelho (observações de campo), com maiores teores de argila (FIGURA 5e) e de hematita (maiores teores de Fe₂O₃DCB - FIGURA 6a), provavelmente, para facilitar o adensamento e compactação do solo. Na porção sudoeste o Fe presente na estrutura dos óxidos de Fe cristalinos, pode estar sofrendo segregação em subsuperfície. Esta hipótese foi considerada, pois ao realizar a amostragem nesta porção foi constatado que em profundidades superiores a 20 cm, o solo se apresentava cinzento, um indício de processos de redução do Fe³⁺ e mobilização do Fe²⁺. Observa-se claramente na porção sudoeste da área manchas de solos com maiores teores de Fe₂O₃OA (FIGURA

6b). O excesso de água no solo inibe a cristalização dos óxidos de Fe e aumenta os teores de minerais de baixa cristalinidade, como a ferrihidrita (Oliveira Júnior et al., 2010). Em cotas inferiores no sentido nordeste (FIGURAS 2 e 5a), ocorre a surgência desta água de subsuperfície fortemente tingida de vermelho (maiores teores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{DCB}$ - FIGURA 6a), que encontra condições de oxidação quando retorna a superfície do terreno.

Com base no exposto, na área de estudo, a distribuição dos teores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{DCB}$ e de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{OA}$ refletiram mais as atividades antrópicas na área, como cortes e aterros e criação de redes de drenagens artificiais, que os efeitos dos fatores e processos naturais de formação dos solos.

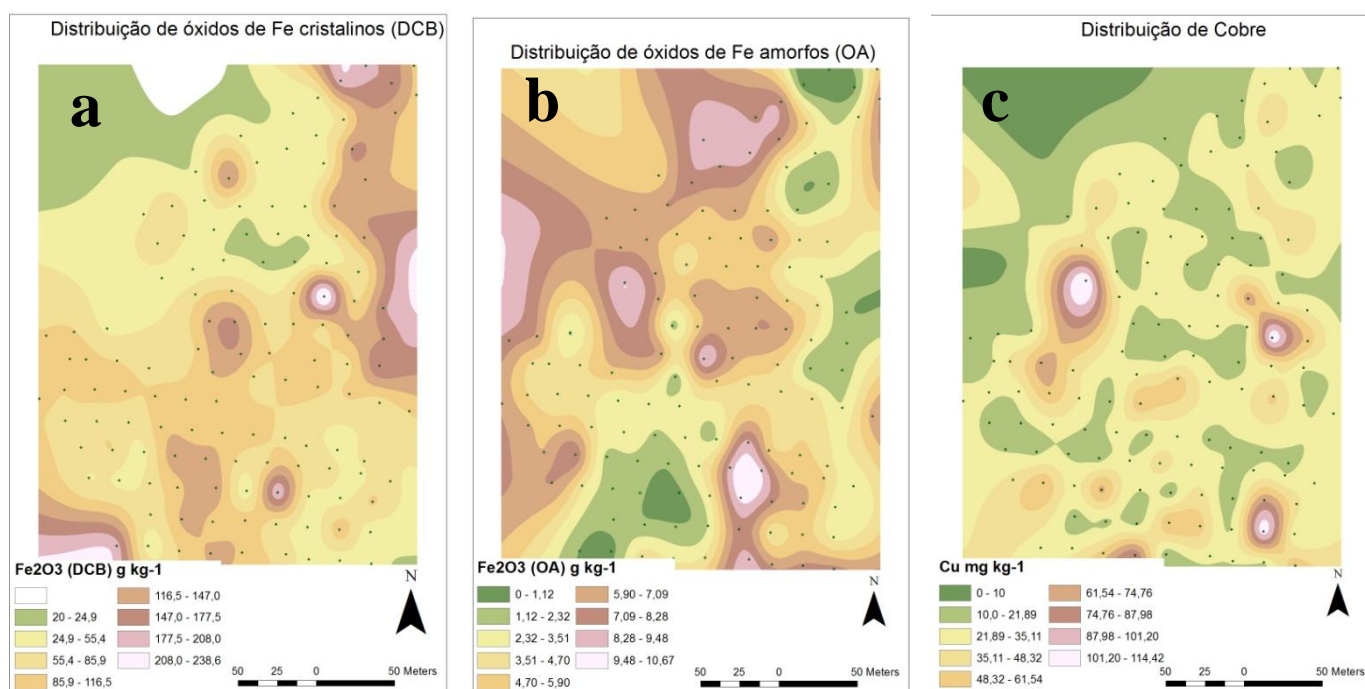


FIGURA 6. Mapas de distribuição de (a) óxidos de Fe cristalinos (dcb), (b) óxidos de Fe amorfos (oa) e (c) cobre das amostras de solo.

Alguns pontos com maiores teores de óxidos de Fe amorfos (FIGURA 6b) coincidiram com áreas de maiores concentrações de Carbono Orgânico (FIGURA 5i), no centro e nas bordas da área. A relação entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{OA}$ e CO já foi amplamente relatada na literatura (Kämpf e Schwertmann, 1982; Wowk & Melo, 2005). O carbono orgânico apresentou teores mínimo de $2,4 \text{ g kg}^{-1}$ e máximo de $25,3 \text{ g kg}^{-1}$, CV de 44,60% (TABELA 1), indicando média variabilidade dos dados e GD de 49,5%, de moderada dependência espacial. Os maiores teores na porção centro-oeste tendendo a noroeste (FIGURA 5i) foram atribuídos a feição mais côncava do terreno, possibilitando o acúmulo de água, o que favorece às reações de redução e diminuem a mineralização da matéria orgânica.

Na (TABELA 4) estão apresentados os valores de RMSE resultantes da validação cruzada para todas as combinações testadas. Quando altos valores de suavidade (0,9) são utilizados é esperado que a superfície desvie dos pontos com mais intensidade. Isso pode ser verificado tanto pelo aspecto qualitativo, quando se observa o mapa gerado, quanto pelo aspecto quantitativo representado pelos valores de "RMSDEVI". O "RMSDEVI" apresenta o RMS dos desvios do cálculo da interpolação do conjunto de dados. Devido a esses altos desvios, o alcance dos dados também é influenciado, ficando em alguns casos muito distante dos valores originais.

Dessa forma, utilizou-se para interpolação dos dados os resultados de RMSE da validação cruzada, e optou-se por trocar as combinações com altos valores de suavidade (0,9) por combinações com baixos valores de suavidade (0,1).

TABELA 4. Menor RMSE resultante da matriz de validação cruzada

atributo	RMSE	atributo	RMSE	atributo	RMSE
altitude	0,5653	C	3,4900	Ba	47,0966
pH CaCl ₂	0,3563	CTC	4,1780	Cd	0,1185
pH SMP	0,5127	areia	56,1803	Cr	19,4326
Al	1,4389	silte	36,0202	Cu	18,2609
Ca	2,0186	argila	56,7963	Ni	13,9804
Mg	0,7260	FeC	36,1571	Pb	6,6794
Na	0,0613	FeA	1,6310	Sb	0,8014
K	0,1285	S	41,5675	V	11,7798
P	5,8929	As	1,9959	Zn	15,1275

Com relação aos metais pesados, o As apresentou teores elevados também na porção sudoeste da área (FIGURA 7f), coincidindo com a distribuição dos teores de Fe₂O₃OA (FIGURA 6b). O As (H₂AsO₄⁻) pode estar ligado fortemente aos óxidos de Fe amorfos na forma de adsorção específica, pois tem um comportamento muito parecido com o ácido fosfórico (H₂PO₄⁻) no pH de solos brasileiros. Inicialmente as interações metal-óxidos de Fe podem ser mais fracas, através de atrações eletrostáticas, e depois passam a formação de complexos estáveis de esfera interna (Amaral Sobrinho et al., 2009).

A substituição isomórfica (SI) é comum nos óxidos de Fe encontrados na natureza e o número de elementos químicos que substituem o Fe na estrutura cristalina é relativamente grande, ocorrendo preferencialmente com cátions metálicos de valência variando de 2+ a 4+. O grau de substituição isomórfica do Fe (SI) por outros cátions depende da similaridade do raio iônico, da valência do cátion substituinte, da tendência em formar estruturas cristalinas similares e principalmente da concentração do elemento no meio (Costa & Bigham, 2009). Parte do Cu pode

estar dentro da estrutura dos óxidos de Fe cristalinos e amorfos por (SI), devido a coincidência de pontos em algumas porções da área entre teores do metal e teores de Fe₂O₃ OA e DCB (FIGURA 6).

Na análise visual dos mapas de distribuição de P, As, Cd, Pb, Ba e Zn (FIGURAS 5f, 7f, 7g, 7h, 7c e 7d, respectivamente), pode-se observar que na face oeste ocorreram pontos em comum com altas concentrações destes elementos, devido, provavelmente, à proximidade com a distribuidora de combustível (FIGURA 8, posição a). A deposição de resíduos líquidos provenientes da envasadora de gás pode ter contribuído para aumentar os teores de Ba a sudeste da área (FIGURA 8, posição c).

As atividades de distribuição de combustíveis também afetaram os teores de S na área (FIGURA 7e, FIGURA 8, posição a). As condições de maior redução da porção mais côncava no lado oeste da área também favoreceu ao acúmulo de S no solo. O S apresentou teores mínimo de 84,1 mg kg⁻¹ e máximo de 422,0 mg kg⁻¹ (TABELA 1), com GD de 40,8% de moderada dependência espacial, isto devido provavelmente às deposições atmosféricas constantes, fazendo com que a distribuição espacial de S seja mais afetada pelas emissões atmosféricas do que pelas adições diretas da atividade industrial (FIGURA 8).

Para o Pb também foram observados pontos com maiores concentrações do metal ao sul da área (FIGURA 7h), que recebe resíduos de óleo e combustível das enxurradas e material particulado emitidos pelos veículos que transitam na Rodovia do Xisto (FIGURA 8, posição b). A concentração de Pb na porção nordeste da área foi atribuído ao descarte de resíduos líquidos da envasadora de gás (FIGURA 8, posição d).

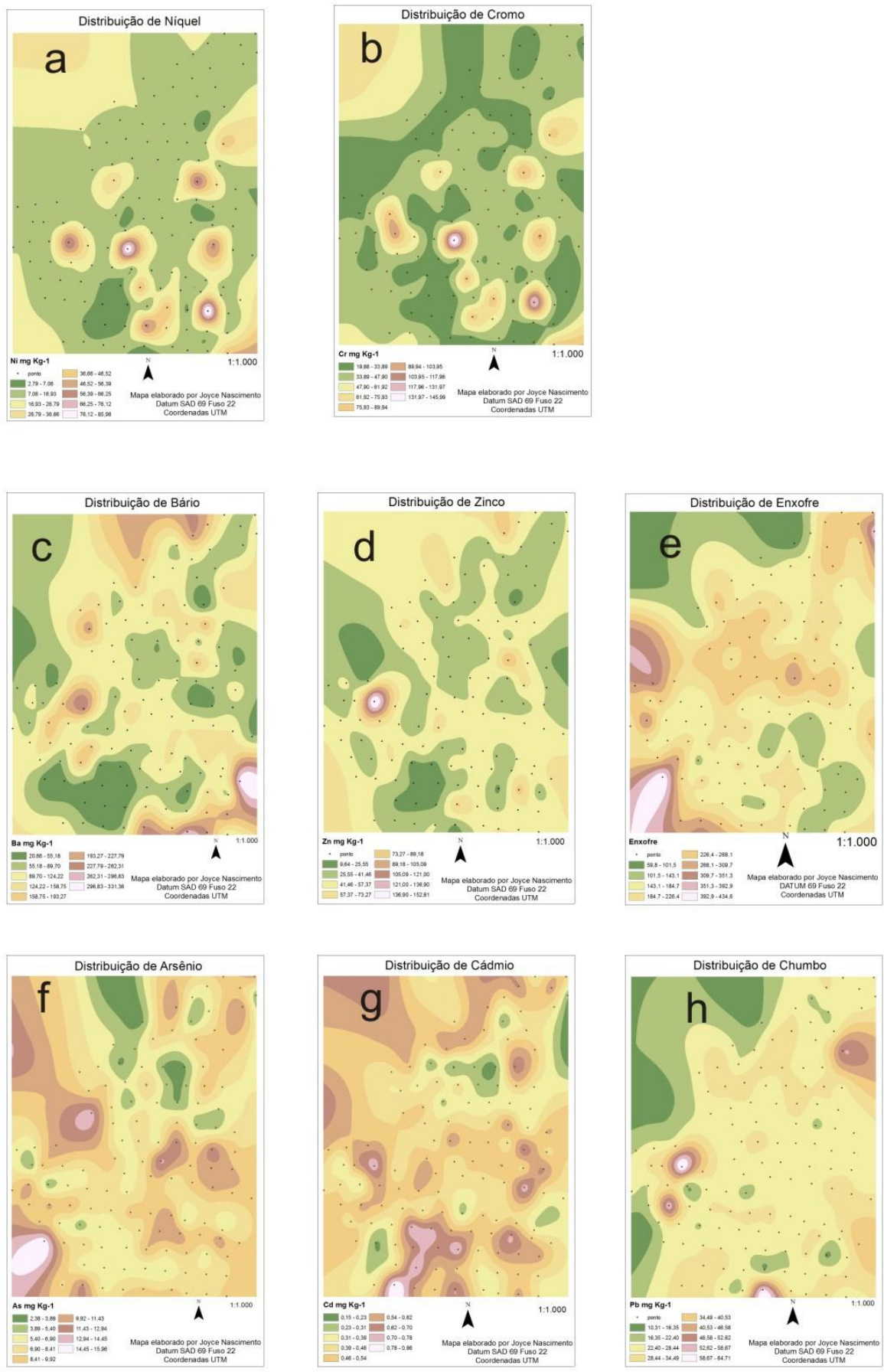


FIGURA 7. Mapas de distribuição de (a)Ni, (b)Cr, (c)Ba, (d)Zn, (e)S, (f)As, (g)Cd e (h)Pb das amostras de solo.

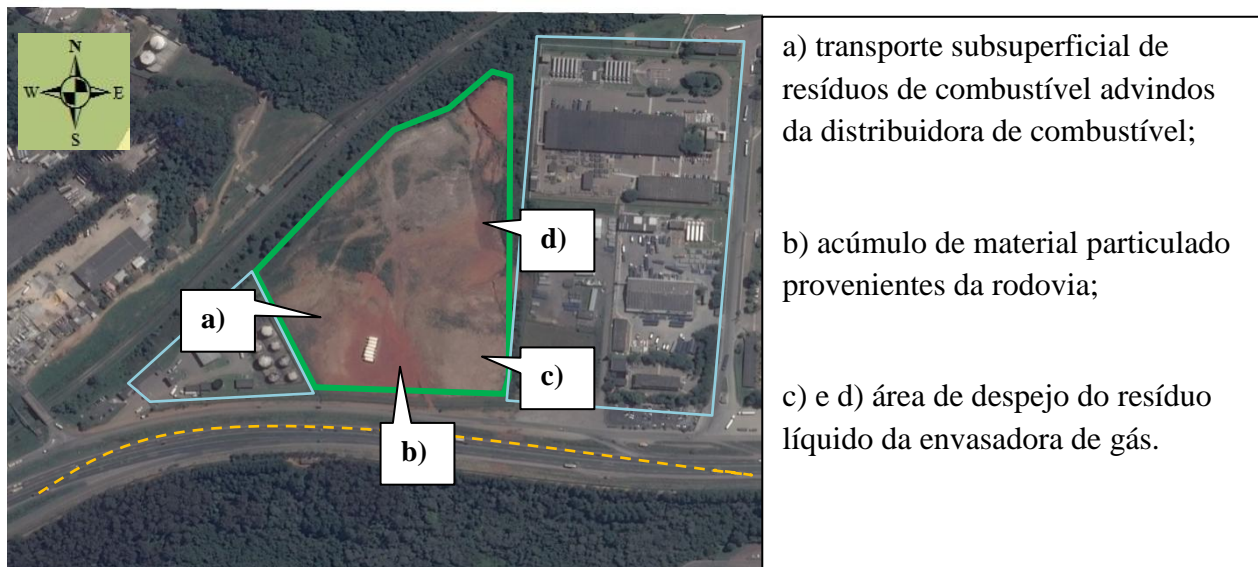


FIGURA 8. Localização das fontes potenciais de aporte de enxofre e metais pesados no solo.

A coincidência dos maiores valores de correlações para uma mesma componente principal (CP) na análise de componentes principais pode ser utilizada para indicar a mesma fonte de contaminação de diferentes metais pesados (Biasoli et al., 2006; Pop et al., 2009; Li et al., 2013; Martín et al., 2013); observar que as melhores correlações para As, Cd, Pb, Sb e V foram observadas para a CP8 (TABELA 3). De maneira análoga, Cr e Ni apresentaram correlações de 0,3140 e 0,3608 respectivamente na CP7. A mesma natureza da fonte desses metais pode ser também visualizada na coincidência das porções da área com os maiores teores desses metais (FIGURA 6a,b). O Cr e o Ni são constituintes comuns de algumas ligas metálicas. De maneira análoga, Ba, Zn e P apresentaram correlações de 0,6739 e 0,2766 e 0,1261 respectivamente com a CP2.

Na análise espacial dos dados pela geoestatística pode-se observar que todos os metais pesados apresentaram efeito pepita puro (TABELA 2) demonstrando total aleatoriedade entre as amostras, evidenciando os processos antrópicos na distribuição espacial dos metais, sendo então a variabilidade espacial destes totalmente influenciada pelos fatores antrópicos, e não por variações naturais do ambiente. O efeito pepita puro para os semivariogramas dos metais pesados pode ser explicado pelo fato de apresentar outliers em alguns pontos isolados, tornando os dados aleatórios, segundo (Diggle & Ribeiro Júnior, 2000) os dados discrepantes afetam substancialmente o comportamento do semivariograma, sobretudo na parte inicial do mesmo.

Além da distribuição espacial dos metais pesados, que indica adições pontuais de determinados elementos, é importante analisar a magnitude dos teores dos metais e confrontar com padrões nacionais de qualidade de solos. Nas resoluções CETESB (2005) e CONAMA (2009) foram publicados os valores de referência de qualidade para os metais pesados em solos (TABELA 5).

Para As, Ba, Cr, Ni e Cu foram observadas áreas com teores acima do Valor de Prevenção (TABELA 5 e FIGURA 7). Nesses locais seria indicado o monitoramento das fontes poluidoras, afim de minimizar os impactos ambientais que podem ser agravados com o passar do tempo.

TABELA 5. Valores de Referência de Qualidade e teores máximos de metais pesados encontrados no presente estudo

Metal	VRQ⁽¹⁾	Prevenção (VP)⁽²⁾	Intervenção Agrícola⁽²⁾	Intervenção Residencial⁽²⁾	Intervenção Industrial⁽²⁾	Máximo⁽³⁾
-----mg kg ⁻¹ -----						
Arsênio	3,5	15	35	55	150	15,25*
Bário	75	150	300	500	750	303,2*
Cádmio	< 0,5	1,3	3	8	20	0,84
Chumbo	17	72	180	300	900	64,36
Cobre	35	60	200	400	600	111,9*
Cromo	40	75	150	300	400	146,1*
Níquel	13	30	70	100	130	86,07*
Vanádio	275	-	-	-	1.000	115,5
Zinco	60	300	450	1.000	2.000	152,7

(1) valores de referência de qualidade (teores naturais) para solos do estado de São Paulo (CETESB, 2005); (2) Valores máximos permitidos para cada faixa de classificação (CONAMA, 2009); (3) Teores máximos encontrados na área de estudo, determinados pelo método SW846 (3051A) USEPA (2007) - valores sinalizados com (*) asterisco estão acima do VP.

4. CONCLUSÕES

- A distribuição heterogênea dos atributos químicos e físicos do solo são de origem antrópica, destacando-se o efeito de aterros com resíduos de construção civil;
- A malha de amostragem de 20 m foi suficiente para caracterização da variabilidade espacial de todos os atributos físicos e químicos do solo;
- Nos pontos onde houve as maiores concentrações de As, Ba, Cr, Ni e Cu estão abaixo do limite para **Intervenção industrial**, sugere-se monitoramento e controle das fontes de poluição;
- Os pontos com maiores concentrações de Cd, Pb e Zn estão dentro do limite de **Prevenção**, sugerindo-se monitoramento das fontes de poluição;
- A distribuidora de combustível que faz divisa com a área na porção sudoeste, parece ser a maior fonte de contaminação de As, Ba, Cd, P, Pb, S e Zn via transporte lateral;
- As atividades de construção civil com cortes e aterros na área de estudo contribuíram para minimizar os impactos causados pelo constante aporte de metais pesados advindos da distribuidora de combustível;
- O método de interpolação *Spline* com baixo valor de suavidade (0,1), possibilitou a geração de mapas de distribuição espacial satisfatórios, o que permitiu a visualização e compreensão das alterações antrópicas na área de estudo;
- Na aplicação da geoestatística para estudos de variabilidade espacial de solos impactados por atividades antrópicas há uma grande dificuldade em ajustar modelos de semivariogramas, bem como identificar as feições dos mesmos, já que a variabilidade espacial é efeito da atividade antrópica e não a variabilidade espacial natural do ambiente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por tratar-se de área industrial eram esperados para este trabalho altos teores de metais pesados, pois estudos com solos impactados por atividades industriais normalmente encontram altas concentrações de metais, principalmente em torno de depósitos de combustível e indústria pesada (Imperato et al., 2003; Biasoli et al., 2006). Através da análise temporal das imagens orbitais que abordam a área de estudo (FIGURA 9), pode-se observar que existem pontos onde não ocorre vegetação em todas as imagens temporais, dando um indício de que as contaminações por metais pesados advindos da distribuidora de combustível (FIGURA 8 posição a) são aportes de longa data, apresentando níveis tóxicos de metais ao crescimento das plantas.

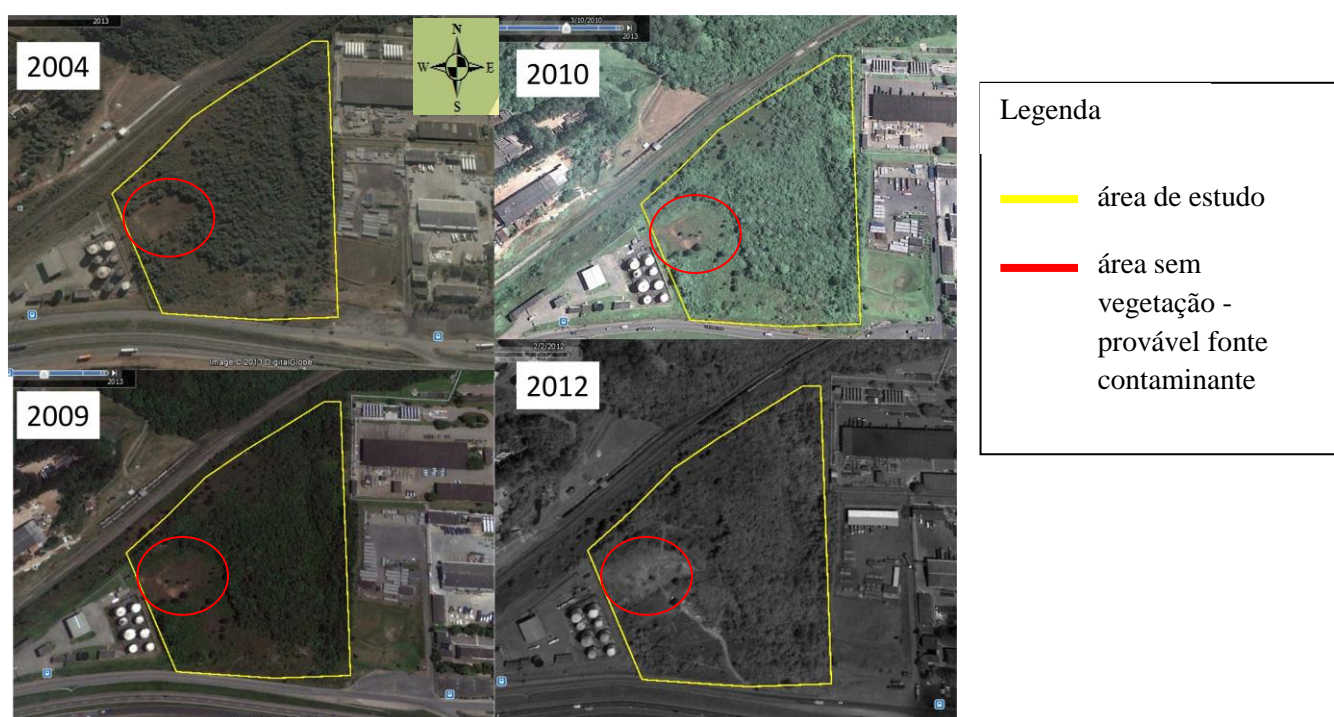


FIGURA 9. Análise temporal através de imagens de satélite obtidas pelo GOOGLE EARTH.

O reafeiçoamento da área pelas atividades de construção civil, com início em 2012 (FIGURA 9), com cortes e aterros, retirou grande parte do volume de solo contaminado com metais pesados nesta área, e os aterros com solos advindos de outros locais na face sul mascararam a real quantidade de metais pesados presentes na área de estudo. Desta forma, todos os metais pesados analisados apresentaram teores inferiores aos valores máximos permitidos para atividades industriais (TABELA 5), e com relação à essa classe de poluentes a área de estudo estaria apta ambientalmente para instalação e funcionamento industrial.

6. LITERATURA CITADA

ARCGIS. Esri, Inc. 2011.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M. & LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., ed. Química e Mineralogia do Solo. 1.ed. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Parte II, p.249-313.

AMARO FILHO, J.; NEGREIROS, R.F.D.; ASSIS JÚNIOR, R.N. & MOTA, J.C.A., Amostragem e variabilidade espacial de atributos físicos de um Latossolo Vermelho em Mossoró, RN. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 31:415-422, 2007.

AKAIKE, H., Information measures and model selection. International Statistical Institute, 44:277-291, 1983.

BIASIOLI, M.; BARBERIS, R. & AJMONE-MARSAN F., The influence of a large city on some soil properties and metals content. Science of the Total Environment, 356:154– 164, 2006.

BOSCOV, M.E.G. Geotecnia Ambiental. São Paulo, Oficina de Textos, 2008. 248p.

BROWN, D.J.; CLAYTON, M.K. & MCSWEENEY, K., Potential terrain controls on soil color, texture contrast and grain-size deposition for the original catena landscape in Uganda. Geoderma, 122:51–72, 2004.

BURROUGH, P.A., Soil variability: A late 20th century view. Soils Fertility, 56:529-562, 1993.

CAMPOS, M.C.C.; FERRAZ, F.B.; FREITAS, E.W.S. & SOUZA, Z.M., Dependência espacial de atributos físicos e hídricos de um Espodosolo da zona da mata de Pernambuco. Revista de Biologia e Ciências da Terra, 7:84-91, 2007.

CARVALHO, J.R.P.; SILVEIRA, P.M. & VIEIRA, S.R., Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparos. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 37:1151-1159, 2002.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão da Diretoria n. 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. São Paulo, Cetesb, 2005. 4p. Disponível em:

<www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>

Acesso em 03.01.2014.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório técnico de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, Cetesb, 2001. 247p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em 03.01.14.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº420 de 28 de Dezembro de 2009.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em:

03.01.14.

- COSTA, A.C.S. & BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., ed. Química e Mineralogia do Solo. 1.ed. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Parte I, p.505–573.
- DEBELLA-GILO, M. & ETZELMULLER, B., Spatial prediction of soil classes using digital terrain analysis and multinomial logistic regression modeling integrated in GIS: examples from Vestfold County, Norway. *Catena*, 77:8–18, 2009
- DIGGLE, P.J. & RIBEIRO JR., P.J., Model-based geostatistics. Caxambu: Associação Brasileira de Estatística. (14º SINAPE - Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatística), 2000.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 1997. 412p.
- FLORENZANO, T.G., org. Geomorfologia: conceitos e tecnologias atuais. São Paulo, Oficina de Textos, 2008. 318p.
- GALLANT, J.C. & DOWLING, T.I., A multiresolution index of valley bottom flatness for mapping depositional areas. *Water Resources Research*, 39:1347–1359, 2003.
- GRASS DEVELOPMENT TEAM. Geographic Resources Analysis Support System (GRASS) Software. USA, Open Source Geospatial Foundation Project, 2012. Disponível em: <<http://grass.osgeo.org>>. Acesso em 16.12.13
- GRASS DEVELOPMENT TEAM. GRASS 6.4 Users Manual. USA, Open Source Geospatial Foundation Project, 2012. Disponível em: <<http://grass.osgeo.org/grass64/manuals/>>. Acesso em 16.12.13.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle size analysis. In: J.H. DANE & G.C. TOPP, ed. Methods of soil analysis. Part 4. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.278–284.
- HAIR, J.F.; BLACK, B.; BABIN, B.; ANDERSON, R.E. & TATHAM, R.L., Análise Multivariada de dados, 6 ed. São Paulo, Bookman, 2009. 688p.
- HOFIERKA J.; HULD T.; CEBECAUER T. & ŠŮRI M. Open Source Solar Radiation Tools for Environmental and Renewable Energy Applications. Prague, International Symposium on Environmental Software Systems, 2007.
- IMPERATO, M.; ADAMO, P.; NAIMO, D.; ARIENZO, M.; STANZIONE, D. & VIOLANTE, P., Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*, 124:247–256, 2003.
- ISAAKS, E.H. & SRIVASTAVA, R.M. An Introduction to Applied Geostatistics. New York, Oxford University Press, 1989. 561p.
- JENNY, H. Factors of soil formation. New York, McGraw-Hill, 1941. 281p.
- JORDAN, H.V. & ENSMINGER, L.E., The role of sulphur in soil fertility. *Advance in Agronomy*, 10:407-434, 1958.
- JOURNEL, A.G. & HUIJBREGTS, C.J. Mining Geostatistics. London, Academic Press, 1978. 600p.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U., Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. *Geoderma*, 29:27-39, 1982.

LI, X.; LIU, L.; WANG, Y.; LUO, G.; CHEN, XI.; YANG, X.; HALL, M.H.P.; GUO, R.; WANG, H.; CUI, J. & HE, X., Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China. *Geoderma*, 192:50–58, 2013

MACBRATNEY, A. B. & WEBSTER, R., Choosing functions for semivariograms of soil proprieties and fitting them to sampling estimates. *Journal of Soil Science*, 37:617-639, 1986.

MARIANO, L.S., Gerenciamento de resíduos da construção civil com reaproveitamento estrutural: estudo de caso de uma obra com 4.000m². Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2008. 105p.

MARTÍN, J.A.R.; RAMOS-MIRAS, J.J.; BOLUDA, R. & GIL, C., Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). *Geoderma*, 200:180–188, 2013.

MATLAB. The Mathworks, Inc. 2011.

McKEAGUE, J. A. Manual on soil sampling and methods of analysis. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L., Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7:317-327, 1960.

MITASOVA H. & HOFIERKA J. Interpolation by regularised spline with tension: II. Application to terrain modeling and surface geometry analysis. *Mathematical Geology*, 25:657–69, 1993.

MITASOVA H. & MITAS L. Interpolation by regularised spline with tension: I. Theory and implementation. *Mathematical Geology*, 25:641–55, 1993.

NETELER M. & MITASOVA H. Open Source GIS: A GRASS GIS Approach. 3 ed. New York, Springer, 2008. 406p. Disponível em: <<http://www.grassbook.org/>>. Acesso em 16.12.13.

OLIVEIRA JUNIOR, J.C.; SOUZA, L.C.P. & MELO, V.F., Variabilidade de atributos físicos e químicos de solos da Formação Guabirotuba em diferentes unidades de amostragem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:1491-1502, 2010.

PEDRON, F.A.; DALMOLIN, R.S.D.; AZEVEDO, A.C. & KAMINSKI, J., Solos urbanos. *Ciência Rural*, 34:1647-1653, 2004.

POP, H.F.; EINAX J.W. & SÂRBU, C., Classical and fuzzy principal component analysis of some environmental samples concerning the pollution with heavy metals. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 97: 25–32, 2009.

PRATES, V.; SOUZA, L.C.P. & OLIVEIRA JUNIOR, J.C., Índices para a representação da paisagem como apoio para levantamento pedológico em ambiente de geoprocessamento. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16:408–414, 2012.

R DEVELOPMENT CORE TEAM R: A language and environment for statistical computing ISBN 3-900051-07-0. Vienna, R Foundation for Statistical Computing, 2008. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em 20.12.13.

REICHARDT, K. & TIMM, L.C. Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações. São Paulo, Manole, 2004. 478p.

RIBEIRO W.C., Teorias socioambientais: em busca de uma nova sociedade. Instituto de Estudos Avançados (IEA-USP). Estudos Avançados, 24:68, 2010.

ROBINSON, T.P. & METTERNICHT, G., Testing the performance of spatial interpolation techniques for mapping soil properties. Computers and Electronics in Agriculture, 50:97-108, 2006.

SANTOS, G.C.G. DOS., Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fonte de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Tese de Doutorado em Agronomia. São Paulo, Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, 2005. 153p.

SEIBERT, J.; STENDAHL, J. & SORENSEN, R., Topographical influences on soil properties in boreal forests. Geoderma, 141:139–148, 2007.

SOUZA Z.M.; SILVA, M.L.S.; GUIMARÃES, D.T.S.; CARVALHO, M.P. & PEREIRA, G.T., Variabilidade espacial de atributos físicos em um Latossolo Vermelho distrófico sob semeadura direta em Selvíria (MS). Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25:699-707, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, SW 846 - Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1, 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 23.09.13.

VIEIRA, S.R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H. & SCHAEFER, G.R., ed. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p.1-54.

VIEIRA, S.R.; GUEDES FILHO, O.; CHIBA, M.K.; MELLIS, E.V.; DECHEN, S.C.F. & MARIA, I.C., Variabilidade espacial dos teores foliares de nutrientes e da produtividade da soja em dois anos de cultivo em um Latossolo Vermelho. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:1503-1514, 2010.

WARRICK, A.W. & NIELSEN, D.R., Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D., ed. Applications of Soil Physics. New York, Academic Press, 1980. p.319–344.

WOWK, G.I.T. & MELO, V.F., Avaliação do nível de chumbo em solo de várzea proveniente da reciclagem de baterias. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental, 9:613-622, 2005.

ZIMBACK, C.R.L. Análise especial de atributos químicos de solos para fins de mapeamento da fertilidade. Tese de Livre Docência. Botucatu, Universidade Estadual Paulista, 2001. 114p.