

TEORES DE VANÁDIO, MOLIBDÊNIO E ANTIMÔNIO EM SOLOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS EM SANTA CATARINAIlana Marin Suppi^{*,1}, Mari Lucia Campos^a, David Jose Miquelluti^a e Matheus Rodrigo Machado^a^aDepartamento de Solos e Recursos Naturais, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, 88520-000 Lages – SC, Brasil

Recebido em 01/02/2021; aceito em 22/04/2021; publicado na web em 19/05/2021

VANADIUM, MOLYBDENUM AND ANTIMONY CONTENTS IN SOILS OF DIFFERENT LITHOLOGIES IN SANTA CATARINA. Trace element levels knowledge in soils is important for establishing quality standards. This study has objective to determine levels of vanadium (V), molybdenum (Mo) and antimony (Sb) in soils from Santa Catarina, observing the different source materials and establishing relationships between these elements and soil properties. The extractions occurred according to USEPA 3051 A protocol, with nitric and hydrochloric acid addition for V and Mo and only with hydrochloric acid for Sb. The quantification of V and Mo occurred by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and of Sb by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The results were submitted to variance analysis and Scott-Knott test and evaluated by Pearson's correlation with soil attributes. V and Mo contents differed between soils of different source materials. Highest V levels were found in andesite and basalt soils and Mo in porphyry phonolite, granite, mica schist and sedimentary rocks. V and Sb showed a positive correlation with each other and with oxides of iron, silt, and organic carbon. Mo showed a negative correlation with cation exchange capacity (CEC), iron oxides and organic carbon.

Keywords: trace elements; natural contents; source material.

INTRODUÇÃO

Com o elevado crescimento demográfico mundial, cada vez mais tem aumentado a quantidade de indústrias para atendimento às demandas da população. Essas indústrias acabam gerando resíduos, muitas vezes descartados irregularmente na natureza. Esses resíduos podem conter quantidades significativas de elementos-traço, os quais podem acarretar danos à saúde humana e aos ecossistemas. Dessa forma, a contaminação do meio-ambiente por esses elementos tem-se tornado foco de estudos em todo o mundo.¹

Os solos são de extrema importância no meio ambiente, pois atuam como filtro, controlando o transporte de elementos-traço para corpos d'água, por exemplo. Porém essa capacidade tampão é limitada, podendo assim os solos se tornarem fontes de contaminantes para outros compartimentos. Portanto, é essencial conhecer a composição dos solos e compreender os processos que ocorrem neles.²

Elementos-traço (ET) são elementos químicos presentes nos solos em concentrações menores que 1000 mg kg⁻¹.³ Diferenças na composição geoquímica dos materiais de origem do solo, bem como as variações na intensidade dos processos de formação podem resultar em amplas faixas de concentração de elementos-traço nos solos, mesmo naqueles não afetados pela contaminação.⁴ Ressalta-se que mesmo em condições rigorosas de intemperismo, a rocha mãe ainda exerce grande influência no conteúdo de elementos-traço no solo.⁵ Já como fontes antropogênicas pode-se citar a mineração, atividades industriais, emissões de tráfego, uso de pesticidas e fertilizantes químicos.⁶

A determinação dos teores de elementos-traço em condições naturais é fundamental para o estabelecimento de padrões de qualidade do solo. Esses valores podem servir como ferramentas legislativas no desenvolvimento de valores orientadores para prevenção, controle e remediação da poluição do solo.⁷

Desta forma, com a necessidade de proteger esse recurso, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) homologou a

Resolução nº 420⁸ que estabelece valores orientadores para solo e águas subterrâneas e determina que os órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal estabeleçam os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) de vinte substâncias inorgânicas presentes naturalmente nos solos, em virtude de suas particularidades geológicas, geomorfológicas e pedológicas. Os VRQ são baseados na avaliação dos teores naturais dos elementos nos solos, ou seja, a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo.⁸

O ideal é ter um banco de solos de referência coletados em local de ausência, quando possível, ou de mínima atividade antrópica.² Porém quase toda a superfície terrestre foi influenciada por atividades humanas, por isso termo concentração de base (*background*), que é a concentração encontrada em um determinado tempo, durante um estudo ou trabalho, é o mais correto a se utilizar,^{9,10} considerando assim o tempo da amostragem como tempo zero para fins de monitoramento, pois o aumento no teor total do elemento após a determinação da concentração de base será antropogênico.¹¹

Das vinte substâncias elencadas na Resolução do CONAMA⁸, já foram determinados os teores naturais de nove: cobre, zinco,¹² cromo, chumbo,¹¹ níquel, bário, cádmio,¹³ cobalto e manganês.¹⁴ Dentre os elementos que precisam ter seus teores naturais determinados, estão vanádio (V), molibdênio (Mo) e antimônio (Sb) que em teores elevados nos solos podem ocasionar danos aos seres vivos.

No estado de Santa Catarina, localizado na região sul do Brasil afloram rochas como migmatitos, granulitos do Arqueano; granitóides, rochas metassedimentares e metamórficas de idade proterozóica; rochas sedimentares gondwânicas paleozóicas da Bacia do Paraná; rochas basálticas, intermediárias e ácidas mesozóicas representadas pelo Planalto da Serra Geral; rochas alcalinas do final do Mesozóico e início do Terciário e os sedimentos de idade cenozóica que compreendem a Planície Costeira.¹⁵ Dessa forma, a variabilidade de material de origem e consequentemente de solos no do estado é muito grande, sendo que para um estudo de variabilidade na composição de elementos-traço em solos, se faz

*e-mail: ilanalgs@yahoo.com.br

necessário a análise de diferentes amostras, advindas de diferentes tipos de solos.

O vanádio pode ocorrer na natureza em pelo menos seis estados de oxidação sendo os estados 3+, 4+ e 5+ os mais comuns. Em minerais do solo, o vanádio é encontrado nos estados de oxidação tetravalente (4+) e trivalente (3+).¹⁶ O V⁵⁺ é considerado mais tóxico para humanos, pois pode afetar a atividade de enzimas específicas e também atuar como um inibidor dos equilíbrios de sódio/potássio e cálcio/magnésio no organismo, sendo considerado um poluente perigoso.¹⁶ Embora o vanádio seja essencial para os organismos vivos, quantidades excessivas no corpo humano podem causar problemas de saúde, inclusive estudos têm explorado o potencial carcinogênico do vanádio, porém sem evidências conclusivas.¹⁷

O antimônio é normalmente encontrado em quatro estados de oxidação sendo as formas 3+ e 5+ as mais comuns.¹⁸ Em ambientes com oxigênio, o Sb⁵⁺ é mais estável que o Sb³⁺. O Sb³⁺ associado à matéria orgânica e ácidos húmicos é facilmente oxidado por foto-oxidantes como o peróxido de hidrogênio.¹⁹ O Sb está presente na natureza em diferentes formas físico-químicas e a sua toxicidade é dependente da forma que ele se encontra disponível no meio de estudo. Os organoantimoniais, por exemplo, são menos tóxicos que o Sb⁵⁺, que por sua vez é menos tóxico que o Sb³⁺.²⁰ A ingestão excessiva de antimônio por humanos pode resultar em efeitos gastrointestinais, alterações hematológicas e alterações histológicas na tireoide.²¹

O molibdênio pode ocorrer em 5 estados de oxidação, sendo os predominantes na natureza 4+ e 6+. Em seu estado tetravalente, o molibdênio é insolúvel em fluidos aquosos, mas quando oxidado em seu estado hexavalente torna-se solúvel.²² O Mo é um elemento essencial para os seres vivos e a principal forma de exposição humana dos animais a ele é através dos alimentos.²³ A função do molibdênio em animais ruminantes está intimamente relacionada às reações de interação com cobre e enxofre, sendo que qualquer aumento da quantidade ideal de molibdênio, pode acarretar deficiência de cobre, uma vez que ambos são antagonistas biológicos.²⁴

Devido ao grande desenvolvimento agrícola e industrial de Santa Catarina, a determinação dos teores naturais de elementos-traço é extremamente importante para a o uso análises de risco, em projetos antes da emissão de licenças ambientais, identificação e proteção de populações que moram próximas a empreendimento industriais e minerários e a criação de um inventário de áreas contaminadas.

Sendo assim, o objetivo desse estudo foi determinar os teores naturais dos elementos-traço vanádio (V), molibdênio (Mo) e antimônio (Sb) em solos de diferentes materiais de origem no estado de Santa Catarina, a fim de contribuir com o monitoramento dos elementos, bem como estabelecer relações entre esses e propriedades físicas e químicas dos solos.

PARTE EXPERIMENTAL

Para esta pesquisa, foram utilizadas amostras do banco de solos da Universidade do Estado de Santa Catarina, oriundas do horizonte A (profundidade de 0 – 20 cm) de 54 perfis de solos representativos do estado, coletados em áreas não sujeitas à contaminação antropogênica (Figura 1 e Tabela 1). Os perfis de solo já haviam sido previamente coletados, descritos e classificados.^{25–33} As amostras de solo foram moídas em gral de ágata e tamisadas em peneira de 0,053 mm, a fração de solo utilizada para este trabalho foi a que passou pela peneira, inclusive toda a amostra de solo retirada do banco de solos foi moída e passada pela peneira.

Para determinação de V e Mo, foi transferido para tubos de teflon 0,2500 g de solo, ao qual foram adicionados, com o uso de uma pipeta automática, primeiramente 4,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) 65% P.A em todas as amostras e, logo em seguida, 1,5 mL

de ácido clorídrico (HCl) 37% P.A. As amostras de solo ficaram em contato com o ácido por 12 horas. Após isso, a digestão ocorreu em forno de micro-ondas Anton PAAR Multiwave 3000® (método USEPA 3051A) descrito pela *United States Environmental Protection Agency*.³⁴ Os extratos foram filtrados, usando-se papel filtro quantitativo (faixa azul) e armazenados em tubos Falcon. A quantificação dos elementos foi por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo Optima 8300®, Perkin Elmer.

Para determinação de Sb foram utilizados 33 perfis de solos (1-3, 5-8, 10-12, 14, 18, 19, 22, 29-31, 35, 39-51, 53, 54). Foi transferido 1,5000 g de solo para tubos de teflon e acrescentados, com o uso de uma pipeta automática, 5 mL de HCl 37% P.A. As amostras ficaram em contato com o ácido por 12 horas, então foram submetidas à digestão em forno de micro-ondas Anton PAAR Multiwave 3000 (método USEPA 3051A).³⁴ Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos Falcon que foram colocados em centrífuga Fanem®, modelo 206 BL, a 3000 rpm por 3 minutos, a fim de separar as fases sólida e líquida. A fase líquida foi então transferida para um balão volumétrico de 10 mL e procedeu-se com uma etapa de pré-redução do Sb (V) para Sb (III), adicionando-se a todas as amostras 0,45 mL de uma solução de iodeto de potássio a 5% m/v e ácido ascórbico a 5% m/v na solução de leitura de 10 mL, então as amostras ficaram em repouso por 12 horas. Após, houve a quantificação de Sb por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente com geração de hidretos (ICP OES HG) a vapor frio, modelo Optima 8300 da marca Perkin Elmer.

As condições do forno de micro-ondas para a digestão de todas as amostras de solo desse trabalho estão expressas na Tabela 2.

As análises estatísticas foram conduzidas utilizando-se o software R.³⁵ Os resultados foram submetidos aos testes F e de Scott-Knott, a partir da transformação logarítmica dos valores de V, Mo e Sb, a fim de comparar os materiais de origem, para isso, utilizou-se o valor médio de cada elemento estudado para cada material de origem de solos. Para todos os testes, foi considerado o nível mínimo de 5% de significância. Os teores de V, Mo e Sb encontrados também foram avaliados pela correlação de Pearson, utilizando-se as variáveis argila, silte, carbono orgânico (CO), capacidade de troca catiônica (CTC) e óxidos de ferro (Fe). Tais variáveis haviam anteriormente sido determinadas por Almeida *et al.*,²⁵ Correa;²⁶ Almeida *et al.*,²⁷ Paes Sobrinho *et al.*,²⁸ Brighenti *et al.*,²⁹ Costa *et al.*,³⁰ Ferreira;³¹ Lunardi Neto e Almeida;³² Teske *et al.*³³ e seus valores são apresentados na Tabela 3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todas as baterias de digestão foi incluída uma amostra certificada NIST 2709A (SRM San Joaquin Soil) e provas em branco. O Limite de Detecção (LD) foi calculado segundo a equação $LD = (M \pm t * s)$,³⁶ onde *M* é a média das provas em branco, *t* é o valor t-Student para intervalo de confiança de 99%, em função do número de graus de liberdade de medições repetidas e *s* é o desvio padrão das provas em branco. O Limite de Quantificação (LQ) foi obtido multiplicando o LD por 3. As taxas de recuperação da amostra certificada e os LD são apresentados na Tabela 4. Os teores certificados dos elementos-traço na amostra referência são os teores totais, obtidos através de digestão utilizando ácido fluorídrico, extraíndo assim os elementos que estão nas estruturas dos silicatos. Já para este trabalho foram utilizadas metodologias de digestão “pseudo-totais”, que são sugeridas pela resolução do CONAMA 420⁸ e refletem com maior aproximação a disponibilidade ambiental dos elementos-traço. O certificado da amostra referência traz ainda uma tabela com uma faixa de teores médios dos elementos obtidos por

Tabela 1. Identificação, classe de solo, material de origem, município de amostragem e coordenadas geográficas (geodésicas decimais) dos perfis de solos estudados neste trabalho

Perfil	Classe de Solo	Material de Origem	Município	Latitude	Longitude
1	Argissolo Amarelo Alítico típico	Micaxisto	Botuverá	-27,190	-49,064
2	Argissolo Amarelo Distrófico latossólico	Migmatito	São Bonifácio	-27,939	-48,937
3	Argissolo Amarelo Distrófico típico	Granito e Granulito	Rancho Queimado	-27,697	-49,047
4	Argissolo Amarelo Distrófico típico	Horblendito	Pomerode	-26,738	-49,228
5	Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico típico	Argilito e Siltito	Alfredo Wagner	-27,668	-49,187
6	Argissolo Vermelho distrófico	Siltito e Arenito	Içara	-28,724	-49,289
7	Argissolo Vermelho Distrófico abruptico	Siltito e Arenito	Içara	-28,727	-49,295
8	Argissolo Vermelho Distrófico abruptico	Siltito e Arenito	Içara	-28,727	-49,295
9	Argissolo Vermelho-Amarelo Alítico típico	Granulito Máfico	Luiz Alves	-26,682	-49,009
10	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Metaarenito	Gaspar	-26,994	-48,903
11	Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico	Granulito Máfico	Blumenau	-26,798	-49,089
12	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Arenito e Siltito	Lauro Müller	-28,390	-49,368
13	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Migmatito	Águas Mornas	-27,722	-48,936
14	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico latossólico	Arenito e Siltito	Lauro Müller	-28,390	-49,368
15	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	Granito	Treze de Maio	-28,617	-49,131
16	Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages	-28,268	-50,395
17	Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages	-28,395	-50,177
18	Cambissolo Háptico Alítico típico	Riodacito	Lages	-28,411	-50,174
19	Cambissolo Háptico Alumínico típico	Fonolito Porfirítico	Palmeira	-27,564	-50,240
20	Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico	Fonolito	Lages	-27,779	-50,232
21	Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico	Riodacito	Lages	-27,930	-50,273
22	Cambissolo Háptico Alumínico úmbrico	Riodacito	Lages	-28,311	-50,396
23	Cambissolo Háptico Eutroférico típico	Basalto	Descanso	-27,396	-51,806
24	Cambissolo Háptico Ta Eutroférico típico	Basalto	Luzerna	-27,091	-51,489
25	Cambissolo Háptico Tb Distrófico típico	Granito	Treze de Maio	-28,567	-49,117
26	Cambissolo hístico	Siltito	Otacílio Costa	-27,815	-49,544
27	Cambissolo Húmico Alumínico típico	Sienito Porfirítico	Lages	-27,644	-50,164
28	Cambissolo Húmico Distrófico típico	Basalto	Lages	-27,794	-50,403
29	Cambissolo Húmico Distrófico típico	Riodacito	Lages	-28,331	-50,303
30	Chernossolo Argilúvico Férrico típico	Basalto	Descanso	-26,863	-53,480
31	Chernossolo Argilúvico Férrico típico	Basalto	Ipira	-27,396	-51,806
32	Chernossolo Háptico Férrico típico	Basalto	Descanso	-26,863	-53,489
33	Chernossolo Háptico Órtico típico	olivina melilitito	Palmeira	-27,161	-50,092
34	Latossolo Vermelho Distroférico húmico	Basalto	Faxinal dos Guedes	-26,811	-52,306
35	Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico	Basalto	Campos Novos	-27,375	-51,085
36	Latossolo Vermelho Distrófico retrático úmbrico	Basalto	Campos Novos	-27,376	-51,091
37	Neossolo Litólico Álico húmico	riodacito	São Joaquim	-28,233	-49,833
38	Neossolo Litólico Eutroférico chernossólico	Basalto	Ipira	-27,386	-51,799
39	Neossolo Quartzarênico Órtico típico	sedimentos arenosos	Imbituba	-28,220	-48,696
40	Neossolo Quartzarênico Órtico típico	sedimentos arenosos	Araranguá	-29,005	-49,518
41	Neossolo Regolítico Eutroférico típico	Granito	Sangão	-28,617	-49,131
42	Neossolo Regolítico Húmico típico	Fonolito	Lages	-27,779	-50,232
43	Nitossolo Bruno Distroférico típico	Andesito Basalto	Água Doce	-26,691	-51,566
44	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbico	Riodacito	Ponte Serrada	-26,856	-52,042
45	Nitossolo Bruno Distrófico húmico latossólico rúbico	Basalto	Curitibanos	-27,370	-50,579
46	Nitossolo Bruno Distrófico rúbico	Basalto	Lebon Régis	-26,947	-50,706
47	Nitossolo Bruno Distrófico típico	Basalto	Painel	-27,895	-50,129
48	Nitossolo Háptico Distrófico típico	riodacito	Luzerna	-27,044	-51,537
49	Nitossolo Háptico Distrófico típico	Basalto	Luzerna	-27,079	-51,502
50	Nitossolo Vermelho Alítico típico	Basalto	Lages	-28,376	-50,286
51	Nitossolo Vermelho Distroférico típico	Basalto	Lages	-28,345	-50,294
52	Nitossolo Vermelho Eutroférico chernossólico	Basalto	Descanso	-26,860	-53,496
53	Nitossolo Vermelho Eutroférico típico	Basalto	Ipira	-27,378	-51,830
54	Nitossolo Vermelho Eutroférico típico	Basalto	Luzerna	-27,112	-51,478

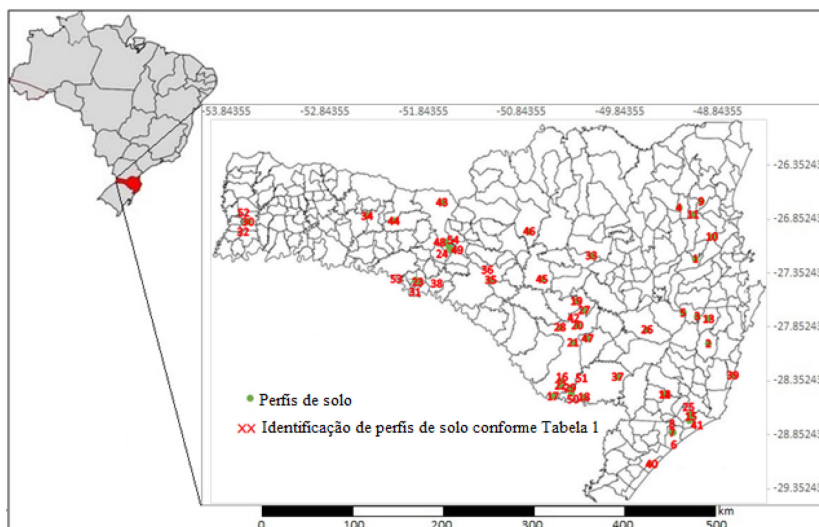


Figura 1. Mapa do estado de Santa Catarina, sua localização no Brasil e localização dos perfis de solo amostrados

Tabela 2. Condições do forno de micro-ondas para digestão das amostras

Potência (W)	Rampa (min)	Espera (min)
500	02:30	10:00
800	02:30	05:00
Zero	00:00	10:00

laboratórios utilizando metodologias de digestão “pseudo-total” e análise em ICP, o que também é apresentado na Tabela 4.

Ao analisar os teores obtidos nesse trabalho, notou-se que houve diferença significativa para os teores de V e Mo entre materiais de origem, o que não foi observado para os teores de Sb.

Em relação ao material de origem, houve a formação de 3 grupos (A, B, C) para o elemento vanádio, em que solos de mesmo agrupamento não tiveram diferenças estatísticas entre seus teores médios. Os solos do grupo A (Tabela 5) apresentaram os maiores teores de vanádio. Esses solos possuem como material de origem andesito basalto e basalto.

O V^{3+} possui raio iônico 0,065 nm e tem semelhança geoquímica com o Fe^{3+} , que possui raio iônico 0,067 nm, o que permite a substituição em minerais primários e secundários.^{37,38} Como o vanádio facilmente substitui o ferro nos minerais, é mais abundante em rochas máficas que em félsicas.³⁹ O basalto é composto principalmente de minerais de silicato máfico primário, incluindo feldspato, piroxênio, olivina, hornblenda e biotita, esses minerais geralmente têm elevado teor de elementos de transição, como o vanádio.⁴⁰

O grupo B, que apresenta teores intermediários, engloba solos originados de riodacito e olivina melitito, os demais solos ficaram no grupo C. Ainda no grupo C, as menores concentrações de V foram encontradas em solos oriundos de sedimentos arenosos, que são materiais com predominância da fração areia, ou seja, têm menor eficiência na adsorção de metais pesados, devido ao menor número de sítios de ligação e consequentemente serão mais pobres em V.⁴¹

Os teores médios de V (350,06 mg kg⁻¹) encontrados nos Latossolos catarinenses foram superiores aos encontrados por Paye *et al.*⁴² em Latossolos do Espírito Santo (102,25). Em relação aos Argissolos, os teores de V em solos de SC (31,50 mg kg⁻¹) foram menores que em solos do ES (90,10 mg kg⁻¹). Já os teores médios e máximos de V em solos de SC (201,80 e 690,20 mg kg⁻¹) foram bastante superiores aos teores médios em máximos em solos do RN (22,39 e 183,94 mg kg⁻¹)⁴¹ e da planície litorânea do Paraná (37,12 e

261,75 mg kg⁻¹).⁴³ Os teores de vanádio superiores em solos de SC refletem a grande quantidade de solos de origem basáltica no estado. Já os Argissolos, que apresentaram menores teores de V, são solos que apresentam, em sua maioria, material de origem com baixos teores de Fe.

Quanto ao molibdênio, analisando os diferentes materiais de origem dos solos, houve a formação de 2 grupos (A, B) (Tabela 6), em que solos de mesmo agrupamento não tiveram diferenças estatísticas entre seus teores médios.

Os maiores teores de Mo encontrados neste trabalho foram em solos derivados de fonolito porfírio, granito, micaxisto e rochas sedimentares. Como visto, a presença de molibdênio nos solos também está relacionada ao seu material de origem. O Mo está presente na crosta terrestre em pequena quantidade,⁴⁴ porém se concentra principalmente em rochas sedimentares e em magmáticas félsicas,³⁷ já que a fonte magmática de molibdênio é bastante ácida, ou seja, está presente em magmas ricos em sílica e pobres em ferro e magnésio.⁴⁴

Os teores médios e máximos de Mo em solos de Santa Catarina (2,19 e 5,36 mg kg⁻¹) foram superiores aos teores médios e máximos em solos da Paraíba (0,1 e 0,43 mg kg⁻¹)⁴⁵ e da Amazônia Central (0,06 e 0,49 mg kg⁻¹).⁷ O molibdênio está presente nos solos em baixas quantidades, variando entre 0,1 e 7 mg kg⁻¹.²⁴

Já os teores de antimônio nos solos de diferentes materiais de origem não apresentaram diferenças significativas. Além disso nota-se que os teores de antimônio nos solos de Santa Catarina são bastante baixos (Tabela 7).

O antimônio está presente na natureza em baixas quantidades nos diferentes tipos de rochas e minerais, o que refletiu nos baixos teores do elemento nos solos analisados.¹⁸

Os teores médios de Sb em SC (0,37 mg kg⁻¹) foram semelhantes aos teores encontrados na PB (0,42 mg kg⁻¹)⁴⁵ e menores que os de Fernando de Noronha (4,60 mg kg⁻¹),⁴⁶ esses teores altos em Fernando de Noronha ocorrem pela presença de rochas ultramáficas e ankaratritos, o que não acontece em SC.

A variação observada teores naturais de V, Mo e Sb em relação aos em outras regiões do Brasil está relacionada principalmente à diversidade dos materiais de origem, mas também com as características climáticas e processos de formação dos solos. Diante disso, confirma-se que é necessário a determinação de elementos-traço para as diferentes regiões, a fim de orientar corretamente os órgãos ambientais.

Parâmetros físicos e químicos como teor de argila, conteúdo de matéria orgânica e óxidos de Fe contribuem para a variabilidade

Tabela 3. Atributos físicos e químicos dos 54 perfis de solos estudados

Perfil	Teor de Silte	Teor de Argila	CO	Óxidos de Fe	CTC
	g kg ⁻¹			cmol _c kg ⁻¹	
1	240	230	21,7	12,6582	15,65
2	320	370	33	23,791	8,97
3	440	330	35,3	25,3035	11
4	210	260	28,4	27,0725	9,61
5	520	320	30,2	15,8348	21,3
6	140	180	17	13,0195	6,21
7	368	170	14,6	13,75	6,2
8	368	170	14,6	16,9231	6,2
9	220	360	30	27,1731	15,89
10	110	380	27	10,3905	14,5
11	180	240	24,9	14,5192	15,07
12	126	157	12,8	11,4177	5,8
13	180	450	21	20,3858	6,65
14	80	300	20	12,3326	5,8
15	80	300	9	17,9766	2,68
16	260	640	33	46,1099	25,5
17	328,8	610	32,7	44,2932	26,3
18	330,8	570	33	39,1443	23,4
19	240	500	20,8	50,3707	12,4
20	240	550	22,2	22,9254	13,2
21	240	620	43,3	91,6875	19,6
22	360	580	33,7	41,2389	23,9
23	230	500	40,7	113,637	15,34
24	190	480	34,3	104,119	14,28
25	170	300	14	10,7012	5,71
26	207	481	33	37,9762	22,12
27	360	460	39	38,9703	17,4
28	220	540	31,8	80,4669	11,3
29	208	600	39,1	44,0586	19
30	360	420	29,99	85,5753	20,18
31	440	230	31,5	123,061	27
32	370	310	53,6	115,137	27,14
33	430	170	52,3	57,8	14
34	190	736	26,4	105,218	25,6
35	210	774	22	130,818	15,52
36	227	754	40,2	105,286	17
37	330	475	57,9	37,8927	31,3
38	580	280	32,8	98,6984	23,18
39	21	36	4	1,6	-
40	23	58	7,4	0,4	-
41	210	140	7	11,9739	2,24
42	230	540	29,6	24,7321	15,3
43	390	446	38,07	164,646	16,6
44	284	614	32,7	67,8086	19
45	294	684	38,3	59,9942	18,9
46	313	641	46,5	103,146	20
47	316	578	33,9	98,249	15,5
48	580	280	32,8	98,6	23,1
49	260	670	46,5	108,021	15,29
50	152	680	16,4	130,858	21
51	261,2	590	32,4	115,979	23,6
52	270	550	45,1	122,022	17,46
53	460	370	51,4	134,484	19,26
54	370	420	27,9	117,234	11,96

Fonte: Os atributos físicos e químicos apresentados nesta tabela foram obtidos por Almeida *et al.*;²⁵ Correa;²⁶ Almeida *et al.*;²⁷ Paes Sobrinho *et al.*;²⁸ Bringham *et al.*;²⁹ Costa *et al.*;³⁰ Ferreira;³¹ Lunardi Neto e Almeida;³² Teske *et al.*³³

Tabela 4. Teores recuperados e certificados de vanádio, molibdênio e antimônio para amostra referência SRM 2709 e Limites de Detecção e Quantificação.

Elemento	Teor Recuperado ^a	Teor Certificado ^b	Teor Extraível ^c	Recuperação ^d	LD	LQ
	mg kg ⁻¹			%		
V	64 ± 8	110	43-71	58 ± 7	0,011	0,033
Mo	2,35 ± 0,47	-	-	-	0,026	0,078
Sb	1,29 ± 0,15	1,55	1,2 – 1,5	83 ± 6	0,060	0,180

^aTeores médios e desvio padrão obtidos após digestão e leitura da amostra de solo referência SRM 2709; ^bTeores certificados NIST SRM 2709; ^cFaixa de valores obtidos por laboratórios utilizando uma metodologia de digestão "pseudo-total" da amostra referência SRM San Joaquin Soil e apresentada no certificado da amostra; ^dCálculo médio e desvio padrão da porcentagem de recuperação da amostra referência, obtido pela equação: %recuperação = (Teor recuperado/ Teor certificado) 100 (1); - Teor não certificado.

Tabela 5. Teores médios e desvios padrão de V para cada material de origem de solo, extraídos pelo método USEPA 3051 A, quantificados em ICP OES e agrupamento estatístico

Grupos ^a	Material de Origem	Teores de V ^b (mg kg ⁻¹)	Desvio padrão
A	Andesito Basalto	572,24	12,15
	Basalto	418,41	127,73
B	Riodacito	130,89	72,68
	Olivina Melítico	127,72	7,29
	Siltito	65,24	4,40
	Sienito Porfírico	56,01	2,06
	Hornblendito	48,99	3,59
	Siltito e Arenito	45,08	9,43
	Migmatito	40,23	18,77
	Argilito e Siltito	38,04	1,85
	Fonolito Porfírico	35,55	1,03
	C	Granito e Granulito	34,39
Granulito Máfico		32,00	15,18
Fonolito		21,79	4,00
Meta-arenito		21,62	2,33
Granito		19,82	8,68
	Micaxisto	16,29	0,85
	Arenito e Siltito	14,25	3,92
	Sedimentos Arenosos	7,38	3,86

^aMédias pertencentes ao mesmo grupo não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$). ^bO teor de V corresponde ao teor médio do elemento-traço vanádio em todos os solos analisados que contenham o material de origem apresentado.

dos resultados.⁴² Diante disso, correlacionou-se os elementos determinados com as variáveis argila, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e óxidos de ferro (Tabela 8).

A relação negativa entre molibdênio e o carbono orgânico pode indicar que o aumento do conteúdo de matéria orgânica nos solos estudados pode reduzir a concentração de molibdênio.⁷ A associação do molibdênio com a matéria orgânica não é bem compreendida, alguns autores afirmam que o Mo está fortemente ligado a matéria orgânica do solo, enquanto outros encontram baixos teores do elemento em solos orgânicos.⁴⁷ Autores como Paye *et al.*, Melo *et al.* e Almeida Junior^{42,43,45} não encontraram relação significativa entre matéria orgânica e molibdênio. Fernandes *et al.*⁷ encontraram relação significativa e positiva entre Mo e o carbono orgânico.

Tabela 6. Teores médios e desvios padrão de Mo para cada material de origem de solo, extraídos pelo método USEPA 3051 A, quantificados em ICP OES e agrupamento estatístico.

Grupos ^a	Tratamentos	Teores de Mo ^b (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão
A	Fonolito Porfírico	5,36	0,30
	Arenito e Siltito	3,57	0,55
	Siltito e Arenito	3,51	1,01
	Granito	3,30	1,06
	Meta-Arenito	3,13	0,38
	Sedimentos Arenosos	2,82	0,50
	Micaxisto	2,71	0,29
	Granito e Granulito	2,54	0,16
	Andesito Basalto	2,20	0,06
	Argilito e Siltito	2,20	0,01
B	Riodacito	1,67	0,84
	Basalto	1,65	0,72
	Granulito Máfico	1,64	0,58
	Fonolito	1,59	0,67
	Migmatito	1,40	0,48
	Siltito	1,37	0,11
	Sienito Porfírico	1,19	0,14
	Hornblendito	0,96	0,04
	Olivina Melitito	0,94	0,03

^aMédias pertencentes ao mesmo grupo não diferem entre si pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$). ^bO teor de Mo corresponde ao teor médio do elemento-traço molibdênio em todos os solos analisados que contenham o material de origem apresentado.

Tabela 7. Teores médios de Sb para cada material de origem de solo, extraídos pelo método USEPA 3051 A e quantificados em ICP OES HG

Tratamentos	Teores de Sb ^a (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão
Granulito Máfico	0,81	0,13
Meta-Arenito	0,80	0,01
Basalto	0,51	0,26
Riodacito	0,41	0,26
Argilito e Siltito	0,32	0,07
Migmatito	0,29	-
Andesito Basalto	0,26	0,02
Sedimentos Arenosos	0,20	-
Arenito e Siltito	< LQ ^b	-
Siltito e Arenito	< LQ	-
Fonolito	< LQ	-
Micaxisto	< LQ	-
Granito	< LQ	-
Granito e Granulito	< LQ	-
Fonolito Porfírico	< LQ	-

^aO teor de Sb corresponde ao teor médio do elemento-traço antimônio em todos os solos analisados que contenham o material de origem apresentado.

^bLQ = 0,18 mg kg⁻¹.

A relação negativa entre Mo e V pode indicar que em solos com maior teor de um elemento, há menor teor de outro, o que pode ser explicado pela diferença na composição do material de origem dos solos.

O molibdênio normalmente se apresenta nos solos na forma de ânions (MoO_4^{2-} e HMoO_4)²⁴ e a relação negativa com a CTC pode ocorrer pela maior disponibilidade de Mo na solução do solo e possível lixiviação ou porque os solos com maior CTC são os originados de

Tabela 8. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de Mo, V, Sb e os atributos do solo

	Mo	V	Sb
Mo	1,00		
V	-0,31	1,00	
Sb	NS	0,49	1,00
Argila	NS	0,35	NS
Silte	NS	0,39	0,33
CO	-0,54	0,45	0,39
CTC	-0,41	0,43	NS
Fe	-0,32	0,94	0,46

NS – Não significativo.

basalto e riodacito, que contêm naturalmente menor quantidade do elemento que os de granito, que apresentaram menor CTC.

A fração argila possui capacidade de adsorver cátions como o vanádio devido sua maior área superficial específica e carga negativa.⁴¹ A adsorção do elemento na argila reduz a sua lixiviação.³⁸ A correlação encontrada entre silte e vanádio e silte e antimônio provavelmente ocorre pela presença de minerais de argila e óxidos de Fe e Mn associados, que formam agregados do tamanho de silte.⁴¹

A CTC apresentou correlação positiva com o vanádio, demonstrando a importância deste parâmetro na retenção do elemento, que está presente predominantemente na forma de cátion, no solo.⁴¹

Normalmente, o vanádio forma complexos orgânicos de baixa reatividade com a matéria orgânica, inclusive a ligação covalente do VO^{2+} com matéria orgânica é muito forte,⁴⁸ explicando a correlação positiva entre V e carbono orgânico.

A matéria orgânica, devido aos seus grupos funcionais, é importante na retenção e consequente redução da mobilidade de Sb no solo,¹⁹ através da adsorção ou formação de complexos com o elemento.⁴⁹ O Sb tende se ligar em sítios orgânicos disponíveis, além de poder ser fortemente adsorvido em óxidos e hidróxidos de ferro.⁴⁹

Características como raio iônico e estados de oxidação semelhantes favorecem a correlação entre elementos-traço.⁷ A substituição isomórfica de Fe^{3+} (0,067 nm) por V^{3+} (0,065 nm), Sb^{3+} (0,076 nm), na estrutura dos óxidos Fe é favorecida devido à proximidade do raio iônico entre ambos.³⁸

Óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe desempenham um papel muito importante na adsorção de elementos-traço, através da incorporação, na sua superfície ou estrutura, por adsorção específica.¹⁹

A sorção de vanadato (V^{5+}) em óxidos de ferro (3+) é forte e envolve a formação de complexos de esfera interna, embora o vanádio 5+ ocorra predominantemente em solos após sua adição de forma antrópica, o que não prevalece neste trabalho.⁵⁰

Apesar de mais de um parâmetro avaliado apresentar correlação positiva com V e Sb e, portanto, influenciarem na sua presença e retenção em solos sem contaminação, aparentemente a presença de óxidos de ferro é o fator que mais contribui com a sua concentração em solos, bem como o material de origem, principalmente para o vanádio.

CONCLUSÕES

Os diferentes materiais de origem dos solos interferem fortemente na presença de elementos-traço nos solos, sendo os maiores teores de vanádio encontrados em solos com origem máfica. Já os mais elevados teores de molibdênio foram encontrados em outros tipos de solo, mais precisamente nos originados de fonolito porfírico, granito, micaxisto e rochas sedimentares.

Teores de V, Mo e Sb encontrados em solos de Santa Catarina se diferiram dos teores encontrados em solos de outras regiões do

Brasil. Em geral, as concentrações de V e Mo foram maiores em SC.

Teores de silte, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e óxidos de ferro estão positivamente correlacionados com os elementos vanádio e antimônio em solos de Santa Catarina.

A determinação de teores de vanádio, antimônio e molibdênio em solos não contaminados é essencial para futuras ações de monitoramento dos elementos em solos do estado, auxiliando assim na identificação de áreas contaminadas, demonstrando se haverá a necessidade de adoção de práticas preventivas ou mitigadoras com a identificação e monitoramento de áreas contaminadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Apoio à Pesquisa (PAP) da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) / UDESC pelo apoio financeiro. Agradecem ainda ao professor J. A. de Almeida e seus orientados pela cessão de amostras de solo por eles coletadas.

REFERÊNCIAS

- Almeida Júnior, A. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil, 2014.
- Biondi, C. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil, 2010.
- Alloway, B. J.; Em *Heavy metals in soils*; Alloway, B. J., ed.; Chapman & Hall: Great Britain, 1995; cap. 3.
- Guagliardi, I.; Cicchella, D.; De Rosa, R.; Ricca, N.; Buttafuoco, G.; *J. Geochem. Explor.* **2018**, *184*, 358.
- Rebêlo, A.; Monteiro, M.; Ferreira, S.; Ríos-Villamizar, E.; Quesada, C.; Duvoisin Junior, S.; *Quim. Nova* **2020**, *43*, 534.
- Huang, Y.; Chen, Q.; Deng, M.; Japenga, J.; Li, T.; Yang, X.; He, Z.; *J. Environ. Manage.* **2018**, *207*, 159.
- Fernandes, A. R.; Souza, E. S. de; de Souza Braz, A. M.; Birani, S. M.; Alleoni, L. R. F.; *J. Geochem. Explor.* **2018**, *190*, 453.
- Conama; *Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009*, Brasil, 2009.
- Rice, K.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 2499.
- Campos, M. L.; Guilherme, L. R. G.; Melo, J. J. G. de S. e M.; Curi, N.; Araújo, A. S. A.; Miquelluti, D. J.; Lopes, C.; Spiazzi, F. R.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2013**, *37*, 281.
- Hugen, C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil, 2010.
- Hugen, C.; Miquelluti, D. J.; Campos, M. L.; Almeida, J. A. De; Ferreira, É. R. N. C.; Pozzan, M.; *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.* **2013**, *17*, 622.
- Souza, L. C. de; *Tese de Doutorado*, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil, 2015.
- Suppi, I. M.; Campos, M. L.; Miquelluti, D. J.; Bueno, D. K.; *Revista de Ciências Agroveterinárias* **2018**, *17*, 579.
- Scheibe, L.; *Geosol* **1986**, *1*, 7.
- Shaheen, S. M.; Alessi, D. S.; Tack, F. M. G.; Sik, Y.; Kim, K.; Petter, J.; Sparks, D. L.; Rinklebe, J.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, *265*, 1.
- Yang, J.; Teng, Y.; Wu, J.; Chen, H.; Wang, G.; Song, L.; Yue, W.; Zuo, R.; Zhai, Y.; *Chemosphere* **2017**, *171*, 635.
- Multani, R. S.; Feldmann, T.; Demopoulos, G. P.; *Hydrometallurgy* **2016**, *164*, 141.
- Herath, I.; Vithanage, M.; Bundschuh, J.; *Environ. Pollut.* **2017**, *223*, 545.
- Földi, C.; Saueremann, S.; Dohrmann, R.; Mansfeldt, T.; *Environ. Pollut.* **2018**, *237*, 704.
- ATSDR; *Toxicological Profile for Antimony and Compounds*, 2019.
- Greaney, A. T.; Rudnick, R. L.; Gaschnig, R. M.; Whalen, J. B.; Luais, B.; Clemens, J. D.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, *238*, 36.
- ATSDR; *Toxicological Profile for Molybdenum*, 2020.
- Kabata-pendias, A.; Mukherjee, A. B.; *Trace Elements from Soil to Human*; 1st ed., Springer-Verlag: Berlin, 2007.
- Almeida, J. A.; Torrent, J.; Barron, V. .; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2003**, *27*, 985.
- Correa, J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil, 2003.
- de Almeida, J. A.; Cararo, D. C.; Uberti, A. A. A.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2009**, *33*, 405.
- Paes Sobrinho, J. B.; Almeida, J. A.; Erhart, J.; *Revista de Ciências Agroveterinárias* **2009**, *8*, 9.
- Bringhentti, I.; Almeida, J. A. de; Hofer, A.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2012**, *36*, 1057.
- Costa, A. da; Albuquerque, J. A.; de Almeida, J. A.; da Costa, A.; Luciano, R. V.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2013**, *37*, 889.
- Ferreira, É. R. N. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade do Estado de Santa Catarina, Brasil, 2013.
- Lunardi Neto, A.; de Almeida, J. A.; *Revista de Ciências Agroveterinárias* **2013**, *12*, 282.
- Teske, R.; Almeida, J. A. De; Hoffer, A.; Lunardi Neto, A.; *Revista de Ciências Agroveterinárias* **2013**, *12*, 175.
- USEPA; *Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*, 2007.
- R Development Core Team; *R: A Language and Environment for Statistical Computing*; R Foundation for Statistical Computing, Austria, 2016.
- Apha; *Standard methods for the examination of water and wastewater*; 22nd ed., American Public Health Association: New York, 2012.
- Evans, L. J.; Barabash, S. J.; Em *Trace Elements in Soils*; Hooda, P.S., ed.; Wiley: Chichester, 2010, cap. 22.
- Bocardi, J. M. B.; Pletsch, A. L.; Melo, V. F.; Quinaia, S. P.; *J. Geochem. Explor.* **2020**, *217*, 106591.
- Huang, J.; Huang, F.; Evans, L.; Glasauer, S.; *Chem. Geol.* **2015**, *417*, 68.
- Wu, W.; Qu, S.; Nel, W.; Ji, J.; *Chemosphere* **2021**, *262*, 127897.
- Preston, W.; do Nascimento, C. W. A.; Biondi, C. M.; de Souza Junior, V. S.; Da Silva, W. R.; Ferreira, H. A.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2014**, *38*, 1028.
- Paye, H. de S.; Mello, J. W. V. de; Abrahão, W. A. P.; Fernandes Filho, E. I.; Dias, L. C. P.; Castro, M. L. O.; Melo, S. B. de; França, M. M.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2010**, *34*, 2041.
- Melo, V. F.; Buschle, B.; Souza, L. C. P.; Bonfleur, E. J.; *J. Geochem. Explor.* **2017**, *181*, 138.
- de Camargo, W. G. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1945.
- de Almeida Júnior, A. B.; Nascimento, C. W. A. do; Biondi, C. M.; Souza, A. P. de; Barros, F. M. do R.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2016**, *40*, 1.
- Fabricio Neta, A. de B.; do Nascimento, C. W. A.; Biondi, C. M.; van Straaten, P.; Bittar, S. M. B.; *Environ. Geochem. Health* **2018**, *40*, 163.
- de Camargo, O. A. In *Micronutrientes na Agricultura*; Ferreira, M. E., Cruz, M. C. P., eds.; POTAFOS/CNPq: Piracicaba, **2006**, pp. 243-272.
- Reijonen, I.; Metzler, M.; Hartikainen, H.; *Environ. Pollut.* **2016**, *210*, 371.
- Zhu, Y. M.; Yang, J. G.; Wang, L. Z.; Lin, Z. T.; Dai, J. X.; Wang, R. J.; Yu, Y. S.; Liu, H.; Rensing, C.; Feng, R. W.; *Sci. Total Environ.* **2020**, *738*, 140232.
- Larsson, M. A.; Hadialhejazi, G.; Gustafsson, J. P.; *Chemosphere* **2017**, *168*, 925.

