UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

DISSERTAÇÃO

Mapeamento Digital e Valores de Referência de Qualidade de Metais Pesados em Solos das Regiões do Norte e Noroeste, RJ

Niriele Bruno Rodrigues

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO

MAPEAMENTO DIGITAL E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DAS REGIÕES DO NORTE E NOROESTE, RJ

NIRIELE BRUNO RODRIGUES

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação da Professora
Erica Souto Abreu Lima

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo, Área de concentração em Pedologia e Física do Solo.

Seropédica, RJ
Novembro de 2020

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R696m

Rodrigues, Niriele Bruno, 1994-
Mapeamento digital e valores de referência de qualidade de metais pesados em solos das regiões do Norte e Noroeste, RJ/Niriele Bruno Rodrigues. – Seropédica, RJ, 2020.
83 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.
Dissertação (Mestrado). – – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2020.

1. Teores naturais de metais pesados. 2. Poluição do solo. 3. Mapeamento digital do solo. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-, orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo. III. Título.

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

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

NIRIELE BRUNO RODRIGUES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Pedologia e Física do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26/11/2020.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Helena Saraiva Koenow Pinheiro. Dra. UFRRJ

Fernanda Araújo dos Santos. Ph.D. ORNL-EUA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Nadia dos Reis Bruno e Dilson Francisco Rodrigues, pela presença e apoio em minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me sustentado, e dado sabedoria e força para que chegasse até aqui.

Aos meus pais Nadia dos Reis Bruno e Dilson Francisco Rodrigues, pelo apoio no decorrer dessa trajetória, e por acreditarem nas minhas realizações.

Aos amigos Wallace Silva, Thaynara Oliveira e Junior Moraes pela força na caminhada. Aos amigos geógrafos e geógrafas Mayara Britto, Michella Araújo, e Hugo Machado, pela parceria e momentos de trocas de conhecimentos. Ao grupo de mulheres ICTP. Aos colegas que fiz no Solos Thainá Louzada, Tainara Ferrugem, Marco Aurélio, Camila Barros e Tâncio Gutier. À professora Laura Mendes por me apresentar e incentivar no caminho da Ciência do Solo na caminhada da Geografia, e ao grupo GP- EVOL pelo suporte e boas energias.

Ao professor Nelson Moura Brasil, por abrir as portas do LQPS, paciência e pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho, e pela orientação. À Erica Lima pelos ensinamentos, tanto na fase de disciplinas quanto na coorientação da pesquisa, muito grata. Aos Pesquisadores da Embrapa Solos, Waldir de Carvalho Júnior e César da Silva Chagas, e a Professora Helena Pinheiro pela paciência e contribuição inestimável no processo de aprendizagem das técnicas de Mapeamento Digital de Solos.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo privilégio da concessão bolsa de mestrado, possibilitando dedicação a essa fase de construção de conhecimento.

A todos do laboratório de Química e Poluição do Solo. Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial aos secretários Marquinhos e Michelle.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. A todos que contribuem de forma direta e indireta, afinal recebi muitas ajudas para que essa etapa fosse concluída.

Muito Obrigada!

" O rio atinge seus objetivos porque aprendeu a contornar obstáculos".
Lao-Tse

BIOGRAFIA

Niriele Bruno Rodrigues, filha de Nadia dos Reis Bruno e Dilson Francisco Rodrigues, nasceu em 12 de junho de 1994, na cidade do Rio de Janeiro (RJ). Em 2017, graduou-se em Geografia no Instituto Multidisciplinar pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Durante sua graduação foi bolsista de iniciação científica em Projetos do Grupo de Pesquisa de Evolução e Dinâmica da Paisagem (GP EVOL), vinculada ao Laboratório de Geociências (IM-UFRRJ), em parceria com Laboratório de Meio Ambiente no Instituto Federal do Rio de Janeiro, atuando do projeto "Águas e Solos Urbanos: Uma análise na bacia hidrográfica do rio Botas, na Baixada Fluminense (RJ), para identificar Geoindicadores de mudanças ambientais antropogênicas". Em 2018, ingressou na Pós- Graduação no Programa de Pós-Graduação em Agronomia- Ciência do Solo (UFRRJ), concluindo na presente data sua pesquisa de dissertação em mestrado.

RESUMO GERAL

RODRIGUES, Niriele Bruno. **Mapeamento digital e valores de referência de qualidade de metais pesados em solos das regiões do Norte e Noroeste, RJ**. 2020. 83f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

A demanda por informações acerca de contaminação por metais pesados em agroecossistemas tem aumentado nas últimas décadas, em decorrência do uso massivo de agroquímicos e resíduos da produção animal. Esses fatores têm causado o acúmulo e a transferência de metais tóxicos para os alimentos, oferecendo riscos à saúde humana. As regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, possuem características fisiográficas heterogêneas, demandando informações de suporte para o manejo e conservação de solos. Assim, em busca dos valores de referência de metais pesados, associado aos mecanismos e a distribuição espacial de atributos químicos e físicos em solos de ambientes heterogêneos. A presente pesquisa teve por objetivo estabelecer valores de referência para qualidade de solos para os metais pesados: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, e Al, e espacializar os teores desses metais, nas regiões Norte e Noroeste Fluminense. Para os procedimentos metodológicos do capítulo I, adotou-se o uso da técnica de mapeamento digital de solos, com o auxílio dos softwares RStudio (3.6.1), SAGA-GIS (2.1.2) e Quantum GIS (v. 3.4). Para variáveis morfométricas de terreno, foram utilizados o Modelo Digital de Elevação Hidrologicamente Consistido (MDE-HC) e dados de sensor Landsat8, totalizando 23 covariáveis ambientais preditoras com resolução espacial de 90 m. Para o procedimento amostral, utilizou-se o método do Hipercubo Latino condicionado (cLHS), coletando-se amostras em áreas de baixa ou sem atividade antrópica. Foram utilizados dados da camada superficial (0-20 cm), em 95 pontos amostrais. Para a predição dos atributos químicos e físicos foi adotado o modelo Random Forest (RF), implementado via RStudio. Os resultados indicaram que para o parâmetro de erro quadrático médio (RMSE) obteve-se uma variação entre 2,76- 1402,95, assim o conjunto de dados também apresentou alterações significativas. Os resultados obtidos via ranking VarImport constataram que, em comparação com o índice de imagens Landsat-8, as covariáveis provenientes de MDE-HC obtiveram melhor desempenho para predizer os atributos do solo. O coeficiente de determinação (R^2) dos modelos de metais pesados e textura do solo variou entre 0,21- 0,39, Ba (0,24), Ni (0,34), Co (0,39), Mn (0,31), Cu (0,26), Al (0,28), Zn (0,25) e As (0,24). Em relação à fração granulométrica, a variabilidade da argila (0,30), areia (0,31) e silte (0,28), demostraram padrões dessemelhantes de variabilidade e uso de covariáveis preditivas semelhantes. Para o capítulo 2, também foi utilizado a mesma malha amostral, considerando-se 2 profundidades (0-20 e 20-40 cm), totalizando 194 amostras de solos. Para determinação dos teores pseudototais de metais, empregou-se o método 3051A (USEPA), e as leituras dos extratos foram realizadas por ICP-OES. Para o tratamento estatístico, utilizou-se a técnica da estatística multivariada para fins de estabelecimento dos valores de referência de qualidade de solos. As amostras foram agrupadas em 3 grupos sendo as do grupo 1 (G1) as que apresentaram os maiores valores de referência e do grupo 3 (G3) os menores. Os resultados obtidos por meio da integração da geoquímica com a análise espacial podem contribuir para o preenchimento da lacuna científica acerca dos VRQS para as regiões Norte e Noroeste Fluminense - RJ. Estes resultados poderão ser usados como suporte para legislação ambiental do Estado do Rio de Janeiro, e, para conhecimento dos teores naturais de metais pesados associados a distribuição espacial das propriedades do solo.

Palavras-chave: Teores naturais de metais pesados. Poluição do solo. Mapeamento digital do solo.

GENERAL ABSTRACT

RODRIGUES, Niriele Bruno. **Digital mapping and values of heavy metal quality reference in soils of the North and Northwest *Fluminense*, RJ.** 2020. 83p. Dissertation (Master in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

The demand for information about heavy metal contamination in agroecosystems has increased in the last decades, due to the massive use of agrochemicals and animal production waste. These factors have caused the accumulation and transfer of toxic metals to food, offering risks to human health. The North and Northwest regions of the State of Rio de Janeiro have heterogeneous physiographic characteristics, requiring information to support soil management and conservation. Thus, in search of the reference values of heavy metals, associated with the mechanisms and spatial distribution of chemical and physical attributes in soils of heterogeneous environments. The present research aimed to establish reference values for soil quality for the heavy metals: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, and Al, and spatialize the contents of these metals, in the North and Northwest Fluminense regions. For the methodological procedures in chapter I, the digital soil mapping technique was used, with the aid of the RStudio (3.6.1), SAGA-GIS (2.1.2) and Quantum GIS (v. 3.4) softwares. For morphometric terrain variables, the Hydrologically Consistent Digital Elevation Model (MDE-HC) and Landsat8 sensor data were used, totaling 23 predictive environmental covariates with 90 m spatial resolution. For the sampling procedure, the Latin Conditional Hypercube Method (cLHS) was used, collecting samples in areas with low or no anthropic activity. Data from the superficial layer (0-20 cm) were used, in 95 sampling points. For the prediction of chemical and physical attributes the Random Forest (RF) model was adopted, implemented via RStudio. The results indicated that for the root mean square error (RMSE) parameter a range between 2.76- 1402.95 was obtained, thus the dataset also showed significant changes. The results obtained via VarImport ranking found that compared to the Landsat-8 image index, the covariates from MDE-HC performed better to predict the soil attributes. The coefficient of determination (R^2) of the models for heavy metals and soil texture ranged from 0.21- 0.39, Ba (0.24), Ni (0.34), Co (0.39), Mn (0.31), Cu (0.26), Al (0.28), Zn (0.25) and As (0.24). Regarding the grain size fraction, the variability of clay (0.30), sand (0.31) and silt (0.28), demonstrated dissimilar patterns of variability and use of similar predictive covariates. For chapter 2, the same sampling grid was also used, considering 2 depths (0-20 and 20-40 cm), totaling 194 soil samples. To determine the pseudototal metal contents, method 3051A (USEPA) was employed, and the readings of the extracts were performed by ICP-OES. For the statistical treatment, the multivariate statistical technique was used to establish soil quality reference values. The samples were grouped into 3 groups, with group 1 (G1) presenting the highest reference values and group 3 (G3) the lowest. The results obtained were satisfactory through the integration of geochemistry with spatial analysis, contributing to fill the scientific gap about the VRQS for the regions of Norte and Noroeste Fluminense - RJ. These results may be used as support for the environmental legislation of the State of Rio de Janeiro, and for the knowledge about the natural heavy metal content associated with the spatial distribution of soil properties.

Key words: Natural heavy metal contents. Soil pollution. Digital soil mapping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização das regiões Norte e Noroeste Fluminense (RJ).....13

Figura 2. Mapa de geologia das regiões Norte e Noroeste Geológico do Estado do Rio de Janeiro, em escala 1:400.000, modificado com destaque para a área estudada.....14

Figura 3. Mapa dos Domínios Morfoestruturais dos relevos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro. Fonte: Adaptado de SILVA (2002). 15

Figura 4. Mapa de solos das regiões do Norte e Noroeste-RJ. Fonte: Adaptado de Carvalho Filho et al. (2003). 16

Figura 5. Distribuição Espacial da Média Anual de Pluviosidade das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro. Fonte: ANA (2019). 17

Figura 6. Climograma. Fonte: http://pt.climate-data.org/region/208/. 17

Figura 7. Mapa de Índice da Vegetação por Diferença Normalizada (1988-2018), para as regiões Norte e Noroeste Fluminense-RJ. 18

Figura 8. Mapa de uso e cobertura da Terra das regiões norte e Noroeste do estado do Rio de Janeiro no ano de 2017. Fonte: INEA (2017).....19

Figura 9. Percentual do Uso e Cobertura da terra do ano de 2017 nas regiões do Norte e Noroeste do estado do Rio de Janeiro.....20

Figura 10. Mapa de declividade. 21

Figura 11. Fluxograma das etapas de MDS.....22

Figura 12. Mapa de localização e espacialização dos pontos amostrais. 23

Figura 13. Boxplot de atributos químicos e físicos do solo: Al, As, Cd, Co, Cu, Cr, Ba e Fe.... 28

Figura 14. Boxplot de atributos químicos e físicos do solo: Ni, Mn, Pb, Zn, argila, areia e silte. 29

Figura 15. Matriz de correlação entre atributos químicos e físicos e covariáveis ambientais.30

Figura 16. Análise de importância das covariáveis preditoras para os atributos do solo (metais As, Al, Ba, Co, Cr e Cu) a partir da função "VarImport".....32

Figura 17. Análise de importância das covariáveis preditoras para os atributos do solo (metais Mn, Ni e Zn; e argila, areia e silte) a partir da função "*VarImport*".....33

Figura 18. Diagrama de dispersão entre variável dependente e independente (para arsênio, alumínio, bário, cromo, cobalto e cromo). Eixo Y = valores previstos; e coeficiente de determinação (r^2); Eixo X = valores observados, para o modelo Random Forest.....34

Figura 19. Diagrama de dispersão entre variável dependente e independente (para manganês, níquel, zinco, argila, areia e silte). Eixo Y = valores previstos; e coeficiente de determinação (r^2); Eixo X = valores observados, para o modelo Random Forest.....35

Figura 20. Mapeamento da variabilidade espacial de metais pesados (As, Al, Cr e Co) na camada superficial em solos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de janeiro por Random Forest. 38

Figura 21. Mapeamento da variabilidade espacial de metais pesados (Ba, Cu, Mn e Ni) na camada superficial em solos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de janeiro por Random Forest. 39

Figura 22. Mapeamento da variabilidade espacial de metal pesado (Zn) e da concentração de argila, areia e silte na camada superficial em solos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de janeiro por Random Forest.....40

Figura 23. Fluxograma das etapas para o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade. 50
Figura 24. Cluster obtido pela Análise de Agrupamento. 56
Figura 25. Médias padronizadas dos Grupos. 57
Figura 26. Mapa temático de Litologia com a distribuição espacial dos grupos (G1, G2, G3). 65
Figura 27. Mapa temático de Hipsometria com a distribuição espacial dos grupos (G1, G2, G3). 65
Figura 28. Mapa temático de ordens de solos com a distribuição espacial dos grupos (G1, G2, G3). 66
Figura 29. Histogramas de atributos químicos e físicos do solo – As, Al, Cu e Pb. 80
Figura 30. Histogramas de atributos químicos e físicos do solo – Zn, Argila, Areia e Silte. . 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Covariáveis produto de MDE-HC e LANDSAT-8.....24
Tabela 2. Estatística descritiva de atributos químicos e físicos do solo. 26
Tabela 3. Resultados obtidos a partir de validação de conjunto independente no modelo Random Forest (RF). 36
Tabela 4. Matriz de correlação de Pearson, entre os metais pesados e atributos de solo. 55
Tabela 5. Validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.....57
Tabela 6. Variáveis do solo a partir do procedimento proc stepdisc (backward e stepwise). .58
Tabela 7. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo. 59
Tabela 8. Funções discriminantes de classificação para alocação de novas amostras nos grupos previamente formados.....60
Tabela 9. Teores naturas de metais pesados (mg kg^{-1}) nos solos das regiões Norte e Noroeste, RJ. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral do conjunto total de amostras e na separação dos três grupos.....60
Tabela 10. Síntese de concentrações de valores de referência de qualidade para metais pesados adotados para regiões do Estado do Rio de Janeiro, Estados brasileiros e países. 63
Tabela 11. Estatística Descritiva dos metais pesados (mg kg^{-1}) por grupos G1, G2 e G3. 82
Tabela 12. Estatística Descritiva dos atributos dos solos por grupo G1, G2 e G3. 83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL 1
2. REVISÃO DE LITERATURA 3
2.1. Metais Pesados no Solo 3
2.2. Dinâmica de Metais Pesados em Solos de Ambiente de Mares de Morros 4
2.3. Valores de Referência de Qualidade de Solo 5
2.4. Pedometria e Mapeamento Digital de Solos 6
2.5. Modelo *Random Forest* (RF) 7

3. CAPÍTULO I MAPEAMENTO DIGITAL DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL NATURAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS DAS REGIÕES NORTE E NOROESTE FLUMINENSE, RJ 9
3.1. RESUMO 10
3.2. ABSTRACT 11
3.1. INTRODUÇÃO 12
3.2. MATERIAL E MÉTODOS 13
3.2.1. Caracterização da área de estudo 13
3.2.2. Geologia 14
3.2.5. Clima 16
3.2.6. Índice de vegetação normalizada (NDVI) 17
3.2.7. Uso e cobertura da terra 19
3.2.8. Declividade 20
3.2.9. Procedimentos metodológicos 21
3.2.10. Construção do banco de dados espaciais 22
3.2.11. Processamento de dados cartográficos e covariáveis ambientais 23
3.2.12. Seleção de covariáveis ambientais 23
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 26
3.3.1. Análise de caracterização ambiental 26
3.3.2. Análise estatística exploratória 26
3.3.3. Mapeamento de atributos químicos e físicos a partir de Random Forest (RF) 30
3.4. CONCLUSÕES 45

4. CAPÍTULO II ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS PESADOS PARA OS SOLOS DAS REGIÕES NORTE E NOROESTE FLUMINENSE (RJ) 46
4.1. RESUMO 47
4.2. ABSTRACT 48
4.3. INTRODUÇÃO 49
4.4. MATERIAL E MÉTODOS 50
4.4.1. Levantamento bibliográfico 50
4.4.2. Estabelecimento dos valores naturais ou de referência de qualidade para metais pesados 50

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 53
4.5.1. Análise de correlação entre os teores de metais pesados e os atributos do solo ... 53
4.5.2. Classificação das amostras em grupos 56
4.5.3. Seleção de modelos classificatórios 58
4.5.4. Estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ) 60
4.5.5. Análise de distribuição espacial de grupos amostrais 64
4.6. CONCLUSÕES 69

5. CONCLUSÕES GERAIS 70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 71
7. ANEXOS 80

1. INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas, a questão de segurança do solo tem se configurado como uma problemática ambiental, principalmente, a poluição de solos em áreas urbanas, periurbanas e rurais. Nesse âmbito, a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2018) e a Carta Mundial do Solo Revisada (FAO, 2015) recomendam que os governos nacionais programem regulamentos sobre poluição do solo e estabeleçam limites para o acúmulo de contaminantes, a fim de garantir a saúde e o bem-estar humano e do meio ambiente. Assim, muitos países ao redor do mundo têm adotado ou encontram-se em fase de adoção de normas para proteção dos seus solos, de modo a minimizar a poluição e resolver problemas históricos de contaminação.

Nesse sentido, os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para metais pesados em solos, em âmbito nacional e mundial, são bastante heterogêneos. Essa heterogeneidade é causada, principalmente, pela distribuição espacial da litologia. Conforme afirmam Chen et al. (1991), a distribuição de metais pesados nos solos, sob condições naturais, ocorrerá também de forma aleatória, mas generalizada, em toda área. Todavia, o aumento da diversidade de fontes de contaminação (água de irrigação, uso massivo de agroquímicos, resíduos urbanos agrícolas e industriais, entre outros), advindos de atividades antropogênicas, contribuem para o aumento de teores adicionados aos solos, o que pode comprometer os serviços ecossistêmicos.

No Brasil, alguns estudos foram realizados com o objetivo de estabelecer valores orientadores para metais em solos (CETESB, 2001; FADIGAS, 2002; PAYE, 2008; CAIRES, 2009; BIONDI, 2010; SANTOS, 2011; MATTOS et al., 2018 e LIMA et al. 2018), entretanto ainda não foram definidos e regulamentados os VRQ para as regiões Norte e Noroeste Fluminense do Estado do Rio de Janeiro.

As regiões Norte e Noroeste Fluminense possuem um histórico ambiental, com uma dinâmica de uso e ocupação e atividades agrícolas intensivas desde o início do século XVI. Nesse contexto, constituindo-se em áreas vulneráveis atreladas à supressão da cobertura vegetal, com histórico de vulnerabilidade natural, atrelado às práticas de manejo inadequado associado a baixa precipitação anual nessas regiões, que contribuíram para o status atual do cenário de degradação ambiental (DANTAS et al. 2001). Essa heterogeneidade, associada também aos compartimentos geológicos e, geomorfológicos, em especial da porção setentrional do estado do Rio de Janeiro, além de refletir na variabilidade dos teores naturais de metais pesados, delimitam as potencialidades e vulnerabilidades do solo-ambiente a partir dos aspectos fisiográficos.

Diante disso, formulou-se a hipótese de que a heterogeneidade da pedogeomorfologia das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro irá influenciar nos teores naturais de metais pesados existentes nas unidades geoambientais, uma vez que os valores de referência de qualidade do solo são influenciados pela composição do material de origem, processos pedogenéticos e o grau de desenvolvimento, que são específicos para cada ambiente.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 420, de 28 de dezembro de 2009 (CONAMA, 2009), estabelece valores orientadores em nível de Estado e, atualmente, o Estado do Rio de Janeiro possui uma lacuna de informações no ordenamento em escala regional, acerca do planejamento/monitoramento de solos agrícolas.

Desta forma, essa pesquisa tem por objetivo geral predizer através de modelagem matemática a distribuição espacial dos teores naturais de metais pesados e atributos físicos do solo, visando estabelecer uma relação entre solos, geologia e geomorfologia, através de

técnicas de Mapeamento Digital de Solos e estabelecer os Valores de Referência de Qualidade de As, Pb, Cd, Ni, Cu, Co, Ba, Cr, Zn, Mn e Al para as regiões Norte e Noroeste Fluminense-RJ.

Assim, esta pesquisa foi dividida em dois capítulos, cujos objetivos específicos são descritos a seguir:

Capítulo I: predizer a partir da relação solo-paisagem, a distribuição espacial dos teores naturais de metais pesados, assim como estabelecer uma relação entre solos, geologia e geomorfologia para as regiões Norte e Noroeste Fluminense, RJ, através da aplicação de técnicas de Mapeamento Digital de Solos,

Capítulo II: estabelecer os valores de referência de qualidade de solos para as regiões Norte e Noroeste Fluminense, RJ para os metais pesados: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn e Al, por meio da técnica de estatística Multivariada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Metais Pesados no Solo

Considera-se o termo poluição como o teor de quaisquer substâncias, acima do valor natural presente na camada pedológica e que afete/impacte a funcionalidade do sistema solo-ambiente (FAO, 2018). No solo, a presença destes elementos não compromete só a camada contaminada, geralmente superficial, mas sim toda a pedosfera e suas funcionalidades básicas, podendo ser um perigoso agente de comprometimento da qualidade de alimentos produzidos e das águas superficiais e subsuperficiais.

O termo metais pesados corresponde a elementos químicos com número atômico maior ou igual a 20 (MALAVOLTA, 1994). De acordo com FAO (2018), o termo "metais pesados" refere-se ao grupo de metais e metalóides de alta massa atômica (> 4,5 g / cm^3), como Pb, Cd, Cu, Hg, Sn e Zn, que podem causar problemas de toxicidade aos seres vivos. Ainda segundo Amaral Sobrinho et al., (2006), é o termo adotado para um grupo de metais e metalóides que estão associados com poluição e toxicidade, incluindo neste termo alguns elementos que, em baixa concentração, são essenciais aos organismos vivos (micronutrientes).

As fontes naturais de metais pesados são provenientes da gênese do solo, incluindo o intemperismo bio físico-químico de rochas e o processo de pedogênese, pois são componentes dos minerais constituintes do material de origem. Conforme Pascalicchio (2002), os metais podem ser encontrados em todos os ambientes, nunca se esgotam e devem sempre existir no planeta. Além de diferirem das demais substâncias tóxicas por sua perenidade, também não são biodegradáveis. Os termos "elemento-traço" ou "metal- traço" é considerado impróprio, pois o termo "traço" na química analítica é designa a concentrações não detectáveis (Soares, 2014). Contudo, por envolver elementos não metálicos (As, Se), essa terminologia vem sendo muito criticada, e com isso alguns autores têm sugerido o termo "Metais Tóxicos e potencialmente Tóxicos", como por exemplo, Cu, Fe, Mn, Zn, e Ni que são micronutrientes para plantas, mas em altas concentrações podem causar toxicidade.

Esses elementos ocorrem, naturalmente, no sistema solo-ambiente em baixas concentrações. Entretanto, os agroecossistemas possuem áreas vulneráveis aos fatores que atuam na dinâmica da sua superfície como: ações associadas ao manejo inadequado do solo; aplicação massiva de agroquímicos, e a destinação de resíduos orgânicos e industriais oriundos de atividades antropogênicas a este recurso natural. Essas ações têm causado a entrada dos metais tóxicos, tornando-o um importante receptor, fato esse, que tem contribuído para poluição de áreas e sua degradação.

Segundo FAO (2018), "os produtos químicos são liberados acidentalmente no ambiente, por exemplo, de derrames de óleo ou lixiviação de aterros, ou intencionalmente, como é o caso dos agroquímicos (fertilizantes e agrotóxicos), irrigação com águas contaminadas ou com águas residuais não tratadas, ou aplicação de lodo de esgoto no solo".

De acordo com Poleto e Castilhos (2008), em áreas urbanas é comum haver diversas fontes de poluentes e sedimentos, oriundos de diversas circunstâncias tanto de fontes antropogênicas quanto naturais, tais como: partículas provenientes da atmosfera, serrapilheira, sedimentos erodidos, materiais de construção civil entre outros, em virtude da alta intervenção antrópica e atividades complexas exercidas em um determinado local.

Assim, a poluição e/ou contaminação dos solos é uma realidade oculta em determinados cenários, quando se tem o acúmulo/concentração de metais pesados nos solos é superior aos teores naturais. Sendo disponíveis de fonte natural e/ou antropogênica, posto que não são biodegradáveis, pois tem atuação do processo de bioacumulação no ambiente e em organismos vivos.

2.2. Dinâmica de Metais Pesados em Solos de Ambiente de Mares de Morros

O território brasileiro possui uma extensão de 8.516.000 km² e, assim, agrega uma diversidade dos fatores de clima, relevo e vegetação associados às características hidrológicas existentes nas regiões distribuídas nesse vasto contexto territorial.

Aziz Nacib Ab'Saber propôs a classificação dos domínios morfoclimáticos (2005a) a fim de elucidar as características morfológicas e climáticas, embutidas nos domínios. De acordo com Ab' Saber (2005a), os diferentes tipos de combinações de fatores geomórficos, climáticos, hidrológicos e ecológicos respondem pela homogeneidade relativa e pela notável extensividade dos principais quadros de estruturas de paisagens e de coberturas vegetais da maior parte do país. Desta forma, a nomenclatura dos domínios adotou o critério de acordo com a maior expressividade de conjuntos de elementos interligados no espaço com características específicas para cada agrupamento na formação de paisagens que fazem parte do território brasileiro. Sendo assim, foram estabelecidos seis domínios morfoclimáticos com as respectivas áreas de transição: Tropical Atlântico e/ou Mares de Morros; Amazônico; Caatingas; Planaltos de Araucárias; Pradarias Mistas e os Cerrados (AB' SABER, 2005).

O domínio "Mares de Morros", segundo Ab'Saber (2005), estende-se pelo litoral e possuir relevo irregular, ou seja, sua distribuição geográfica ocorre em um eixo longitudinal Norte-Nordeste – Sul-Sudeste (do Rio Grande do Norte até Santa Catarina) que lhe imprime um complexo caráter sazonal. Constitui-se por serras com bioma Mata atlântica, que se adapta bem as condições do clima tropical úmido, com relevo caracterizado por escarpas e relevo ondulado "mamelonar", onde predomina o clima tropical úmido, com chuvas anuais com distribuição regulares, favorecida pela massa tropical atlântica, aparecendo também o tropical de altitude (AB' SABER, 2005).

As condições climáticas caracterizadas em quente e úmido, favoreceram a formação de vegetação mata atlântica e/ ou floresta tropical e a sua hidrografia com rios de planaltos, favoreceu a capacidade de alta energia fluvial. Tal configuração, por conseguinte, resultou no domínio geoecológico brasileiro mais sujeito aos processos erosivos, visto que o relevo acidentado e a atuação do clima tropical úmido favorecem os processos de lixiviação e a erosão dos solos.

A importância do domínio morfoclimático de mares de morros, quando correlacionado com as interações geomorfopedológicas refletem, portanto, nas características morfológicas, químicas e físicas e, consequentemente na dinâmica de metais pesados.

A geometria e a dinâmica das formas de relevo, no sistema de vertentes, ditam a relação do fluxo de água e, logo o transporte de íons metálicos em solos. De acordo com VAN PUT et al. (1994), os metais pesados presentes nos sedimentos de solo perdidos por erosão, quando atingirem o ambiente aquático dos rios, poderão ser liberados pelas mudanças das condições físico-químicas do meio como: pH, potencial de oxirredução e força iônica, podendo, dessa forma, contaminar os corpos d'agua. Os metais pesados apresentam baixa mobilidade e se acumulam nas camadas superficiais em solos intemperizados, devido à formação de complexos de esfera interna (AMARAL SOBRINHO et al. 1998). Assim, com a alta suscetibilidade a erodibilidade em áreas com maior declividade, há perda de solo pelos processos de erosão e/ou lixiviação. Tal fato pode ser observado nos estudos de Nuñez e Amaral Sobrinho (2012), ao avaliarem a influência da topografia e uso agrícola na dinâmica de metais pesados. Constatou-se que, as menores concentrações desses elementos nas topossequências de pendente curta e maior declividade estão relacionadas a áreas de maior declividade que apresenta forte influência na erodibilidade nessas áreas e consequentemente, na menor acumulação de metais, em função das maiores perdas desses metais por erosão.

Deste modo, áreas com elevado potencial de perda de solos contribuem como fontes de contaminação para outros compartimentos ambientais, essencialmente corpos hídricos

superficiais. Atrelado a isso, o manejo e práticas agrícolas adotadas de forma ineficiente tendem a amplificar as chances de contaminação por metais pesados, como é o caso por exemplo, do manejo e fontes de irrigação, que tem sido relatada como uma das formas de transferência dos metais entre compartimentos. Assim, Nuñez e Amaral Sobrinho (2012) destacam que, sistemas de preparo do solo que reduzam as perdas por erosão deverão também diminuir os riscos de contaminação dos corpos d'água superficiais com metais.

2.3. Valores de Referência de Qualidade de Solo

O conhecimento acerca dos teores de fundo/base de metais tóxicos nos solos é fundamental, para o controle e/ou monitoramento de áreas contaminadas e como suporte de intervenção para a legislação ambiental. Os valores de referência de qualidade de solo devem ser pré-estabelecidos de acordo com as características fisiográficas de cada área, e fornecem a indicação de ausência de contaminação, ou do nível de concentração de contaminação em compartimentos ambientais (BIONDI, 2010). Geralmente, na ausência de valores orientadores de metais para uma determinada região são utilizados valores de outros estados e/ou países, porém, ressalta-se que essa generalização é inadequada, devido os ambientes apresentarem características fisiográficas dessemelhantes.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 420/2009 estabelece critérios para valores orientadores de qualidade de solo e das águas subterrâneas no que tangue à presença de substâncias orgânicas e inorgânicas, para avaliação e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. De acordo com CONAMA (2009), são definidos os valores orientadores que são subdivididos em 3: 1) Valores de Referência de Qualidade (VRQ) - é a concentração estabelecida para substância no qual tem por função definir o status de qualidade natural do solo. Sendo mensurado a partir da metodologia de análises físico-químicas de amostras de solos coletadas em áreas com baixa ou sem atividade antrópica; 2) Valor de Prevenção (VP)- é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, bem como mantenha capacidade de fornecer serviços ecossistêmicos; e 3) Valor de Investigação (VI)- concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais de forma direta ou indireta, quanto exposição à saúde humana.

Neste caso, a resolução acima citada orienta que cada estado deverá estabelecer, por substância, um único valor de VRQ ou um VRQ para cada tipo de solo. A fim de considerar critérios com base nos tipos de solos de cada estado, representações geológicas, geomorfológicas e pedológicas.

Em função disso, tem se buscado a proposição de valores orientadores estabelecidos a partir de análises estatísticas, tendo como critério a coleta de amostras que refletem as características da composição do material de origem, dos processos pedogenéticos e do grau de desenvolvimento dos solos, características essas específicas para cada ambiente.

Diversas metodologias de abertura das amostras de solo poderão ser utilizadas. Nesse contexto, o CONAMA (2009) estabeleceu uma padronização adotando como critério a metodologia de digestão ácida definidas por USEPA 3050 ou 3051 e/ou atualizações. Para a definição dos VRQs, o CONAMA determina o tratamento de dados para cada substância com base no uso de percentil 75 ou 90 do conjunto amostral, removidas, preliminarmente, as anomalias.

Em âmbito nacional a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2005), foi à pioneira no estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas, tendo como base para a proposta valores de referências seguido a bibliografia internacional, Isso realça a necessidade de análises específicas de acordo com as condições do ambiente local, e por isso, CONAMA (2009) estabeleceu que o VRQ fosse definido por cada

estado da federação, em um prazo até quatro anos para os órgãos ambientais após a lei entrar em vigor, fato este que não tem ocorrido em vários estados da federação.

Nesse contexto, estudos tem seguido a tendência de propostas de estabelecimento para valores orientadores para suprir a demanda de segurança do solo e monitoramento ambiental, em nível de planejamento de estados e regiões, buscando subsidiar e compreender a correlação entre as características físico-químicas do solo com o teor natural de metais, como é o caso de: Fadigas et al. (2006a); Fadigas et al. (2006b), Fadigas et al. (2010), Biondi (2010), Costa et al. (2017), Lima et al. (2016), Mattos et al. (2017), Fernandes et al. (2018), Lima et al. (2018), Nogueira et al. (2018), e Bocardi et al. (2019).

2.4. Pedometria e Mapeamento Digital de Solos

As ferramentas voltadas para a modelagem matemática em sistemas ambientais, têm sido de grande valia para compreensão e previsão de dinâmica de fenômenos no espaço. De acordo com Harvey (1969), um modelo é definido como um mecanismo para representar o pensamento a respeito de uma estrutura ou como ela deve ser com maior ou menor grau de simplificação. Nesse sentido, o uso de modelagem matemática permite o teste de hipóteses, através de estudos de predição.

Nesse viés, Christofoletti (1999) ressalta que uma das grandes contribuições da modelagem dos sistemas ambientais, nas últimas décadas, foi à integração dos Sistemas de Informações Geográficas (SIG) com Modelos Digitais de Terreno (MDT) e a modelagem de processos. O Sistema de Informações Geográficas (SIG) tem a capacidade de integrar dados geográficos de diversas fontes e formatos em uma mesma base, de forma manuseável para análises que suportem a tomada de decisões. De acordo com Davis e Câmara (2001), é o conjunto de ferramentas computacionais de Geoprocessamento que permite realizar análises espaciais complexas, ao integrar dados de diversas fontes e ao criar bancos de dados georeferenciados.

Com o advento das geotecnologias, tornou-se possível a execução de análises acerca de fenômenos a partir da cartografia convencional. Sendo assim, fenômenos que antes no espaço pareciam invisíveis e/ou desconhecidos, porém não representados espacialmente, obtiveram destaque em termos de representação cartográfica e modelos de previsão matemática. No campo da ciência do solo, surgem novas perspectivas, além da pedologia tradicional, através das ferramentas como os Sistemas de Informações Geográficas (SIGs), Sistema de Posicionamento Global, mais conhecido por Global Position System (GPS), sensores remotos e proximais e fontes de dados como os fornecidos por Modelos Digitais de Elevação (MDE) ou Digital Elevation Models (DEMs).

Nesse contexto, sabemos que o solo é resultado de fatores de formação e dos processos pedogenéticos que atuam com determinados pesos na relação solo-paisagem, fatores esses que determinam as diversas características do comportamento físico e químico e a variabilidade do solo. Os atributos do solo podem ser previstos a partir da posição espacial em grande parte pela interpolação entre locais de observação do solo (McBRATNEY, 2003). Assim, a pedometria tem buscado quantificar a variabilidade espacial dos atributos do solo, como por exemplo, através de métodos de mapeamento digital de solos.

A pedometria é denominada como estatística aplicada a solos e/ou pedologia quantitativa. Os estudos têm buscado, a partir de dados mensurados em campo atrelado a outras variáveis ambientais, predizer modelos pedológicos quanto à variação espacial de determinada área. De acordo com McBRATNEY (2000).

A pedometria trata da incerteza em modelos de solo que são devidos a variações determinísticas ou estocásticas, imprecisão e falta de conhecimento das propriedades e processos do solo. Assim, métodos matemáticos, estatísticos e numéricos poderiam ser

aplicados para resolver a incerteza e complexidade inerente ao sistema do solo. (McBRATNEY, 2000, p. 295).

No contexto de Brasil, o banco de dados e informações acerca de solos para fim de monitoramento teve início com o projeto RADAM em parceria com a Embrapa Solos, na obtenção de um "inventário" com mapas exploratórios (1:1.000.000). Atualmente, tem-se o PRONASSOLOS que, de acordo com Carvalho et al. (2017), tem o objetivo de dar contribuições da pedometria, em nível multiescalar, com mapeamentos em escala de 1:25.000, 1.50.000 e 1:100.000, com garantia de uniformidade dos produtos para todo o Brasil, criando assim prognósticos de degradação de solos. Ressalta-se que a principal razão para essa falta de organização de dados espaciais do solo em todo o mundo é, simplesmente, que os métodos convencionais de pesquisa de solo são lentos e caros.

Nesse viés de pedometria, diversos trabalhos relacionam a espacialização de atributos físicos e químicos de solos e têm indicado o avanço de instrumentação no campo da ciência do solo (McBRATNEY, 2000; MENDONÇA, 2007; TEN CATEN, 2011). Estudos como Kelerpertzis (2014); Huang et al. (2015); Chen et al. (2015); Tóth et al. (2016); Shaheen & Iqbal (201), HUANG et al. (2019), JIA, Xiaolin et al. (2019), Omondi & Boitt (2020), HU et al. (2020), e Sahoo et al. (2020), a partir da modelagem de dados de atributos químicos e metais pesados, ressaltam a importância do preenchimento dessa lacuna científica, em especial para áreas agrícolas, associando o uso da geoquímica às técnicas de machine learning. E, para os atributos físicos, os autores Were et al. (2015); Bhering et al. (2016); Yang et al. (2016) e Adhikari et al. (2020), frisam a relevância de levantamento de informações no viés de manejo e conservação e planejamento do uso do solo.

2.5. Modelo *Random Forest* (RF)

Dentre os modelos estatísticos, destaca-se o *Random Forest* (RF) de técnicas de mineração de dados e de inteligência artificial, aplicadas a dados não paramétricos. Desenvolvido por Breiman (2001), como uma extensão do *Classification and Regression Trees* (CART), é considerada uma técnica não paramétrica que tem o desempenho de melhorar a predição deste modelo. Segundo Breiman (2001), consiste numa combinação de árvores preditoras (floresta), na qual é gerada a partir de um vetor aleatório, amostrado de forma independente, que obedece a mesma distribuição para as demais árvores. A aplicação da RF, em caso de regressão, tem resultado final que equivale à média dos resultados todas as árvores.

No modelo de mapeamento RF, por ser um modelo de mapeamento de mineração de dados, Breiman (2001) e Pinheiro (2015) frisam: as vantagens da capacidade de modelar relações dimensionais não-lineares; uso de variáveis categóricas e contínuas; resistência a "*overfitting*"; robustez em relação à presença de ruído nos dados; estabelecimento de uma medida imparcial da taxa de erro; capacidade de determinar a relevância das variáveis utilizadas; e exigência de poucos parâmetros para implementação.

De acordo com Breiman (2001), no que tange às desvantagens do modelo, apresenta a relação entre os preditores e as respostas não se apresentam individuais para análise de cada árvore na floresta de regressão, desse modo limitando a interpretação dos resultados.

Assim, Heung et al. (2014) também ressaltam as características do modelo considerado como um algoritmo robusto, pouco sensível a ruídos nos dados e ao *overfitting* (super ajuste), tendo como característica a capacidade de fornecer medidas de importância das covariáveis na predição. Destaca-se que vários trabalhos vêm se utilizando da técnica de modelo de mapeamento RF, baseada na previsão de comportamento da dinâmica do solo (LIAW E WIENER, 2002; GRIMM ET AL. 2008; BHERING, 2016). Conforme ressaltam

Grimm et al. (2008), esse modelo é, particularmente, interessante para estudos na área de ciência do solo, uma vez que as análises e coletas são demoradas e caras.

O modelo *Random Forest* (RF) é um pacote implementado do R (The R Foundation, 2012). Para o manuseio da ferramenta destaca-se o ajuste de três importantes parâmetros que são *ntree* (número de árvores de decisão a utilizar), *nodesize* e *mtry* (número de variáveis aleatórias), utilizando-se 1/3 do número total das variáveis preditoras conforme ressaltam Liaw e Wiener (2002).

Através da equação de MSE, o modelo mensura estimativas confiáveis dos erros através do parâmetro de *out-of-bag* (OOB), constituído por um subconjunto de dados aleatórios usados para arquitetar as árvores. Assim, baseado nas predições OOB das árvores de decisão, calcula-se o erro quadrado médio (MSEOOB) representado pela equação abaixo, conforme Liaw e Wiener (2002):

$$MSE_{OOB} = n^{-1}\sum_{i=1}^{n}(z_i - \hat{z}_i^{oob})^2 \tag{1}$$

Onde o zi é o valor medido da variável, e zioob é a média de todas as predições OOB.

Para compreensão do desempenho do modelo é usado o coeficiente de determinação (R^2), mensurado através da correlação entre os pontos amostrais observados e preditos. Sendo a relação entre a soma dos quadrados dos resíduos da regressão (SQR) e a soma total dos quadrados (SQT), conforme a equação:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2} \tag{2}$$

Em que, R2 é o coeficiente de determinação ($0 \leq R2 \leq 1$); yi é o valor observado da variável dependente; ŷi é o valor estimado da variável dependente; e ȳ é a média da variável dependente. A acurácia da predição dos modelos é averiguada através da raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE - *Root Mean Squared Error*), conforme a equação abaixo:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n}} \tag{3}$$

z∗ - é o valor predito e z é o valor observado nos pontos de validação; d- é a diferença entre os valores observados e os valores preditos; e n é o número total de amostras consideradas. Desse modo, quanto maior o valor da RMSE, maiores são as divergências entre os conjuntos de dados comparados.

3. CAPÍTULO I

MAPEAMENTO DIGITAL DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL NATURAL DE METAIS PESADOS EM SOLOS DAS REGIÕES NORTE E NOROESTE FLUMINENSE, RJ

3.1. RESUMO

O trabalho teve por objetivo avaliar a variabilidade espacial dos teores naturais de metais pesados de solos das regiões do Norte e Noroeste Fluminense do estado do Rio de Janeiro (RJ). A área de estudo está inserida em ambiente diversificado, com unidades morfoestruturais de Planalto e Escarpas, sendo que a diversidade das características por sua vez, ordenam topograficamente o uso e cobertura da terra. Os procedimentos metodológicos basearam-se em: 1) Levantamento bibliográfico; 2) Construção do banco de dados; 3) Estatística descritiva; e 4) Mapeamento digital a partir do modelo preditivo Random Forest, com o auxílio dos programas RStudio (3.6.1), SAGA GIS (2.1.2) e Quantum GIS (v. 3.4). O delineamento amostral foi projetado utilizando o método do Hipercubo Latino condicionado (cLHS). Utilizou-se dados da camada superficial (0- 20 cm), em 95 pontos amostrais de áreas com baixa ou sem atividade antrópica. As covariáveis morfométricas foram geradas a partir do Modelo Digital de Elevação hidrologicamente consistido (MDE-HC) e para o conjunto de covariáveis de sensoriamento remoto foram utilizados dados de sensor Landsat 8-OLI, obtendo-se um total de 23 covariáveis preditoras. Como critério para escolha das covariáveis preditoras, foi adotado um p value $\geq 0,05$ da correlação de Pearson entre estas e os valores de metais no solo. Os resultados obtidos a partir de validação cruzada dos modelos apresentaram variação nos coeficientes de determinação R^2 para os metais pesados e textura do solo variando entre 0,21 – 0,39. Os modelos apresentaram desempenho classificado de fraco a moderado constatou-se para: Ba (0,24); Ni (0,34); Co (0,39); Mn (0,31); Cu (0,26); Al (0,28), Zn (0,25) e As (0,24). Quanto as frações granulométricas, argila (0,30), areia (0,31) e silte (0,28), apresentam padrões de variabilidade dessemelhante e uso de covariáveis preditoras similar. Verificou-se o erro quadrático médio (RMSE) entre 2,76- 1402,95 (mg kg^{-1}), também com significativa variação no conjunto de dados. Os resultados obtidos, a partir do ranking do VarImport, demonstraram que as covariáveis preditoras de atributos de terrenos obtiveram maior potencial em relação aos índices proveniente de imagens Landsat-8. Quanto a variabilidade espacial, verificou-se resultados promissores a partir do modelo RF. Assim, a distribuição espacial dos metais pesados da região Noroeste em direção a Norte apresentou tendência do fenômeno em função do modelo solo- paisagem, com aumento gradativo dos teores na região Norte, que são zonas de agradação, em especial em fundos de vale. Constatou-se, além das fontes naturais geológicas, o fator antrópico têm uma magnitude de contribuição pequena nas concentrações, podendo ser associada a presença de diversas classes de uso e cobertura da terra nas regiões.

Palavras-Chave: Pedometria. Elementos potencialmente tóxicos. Mineração de dados. Random Forest.

3.2. ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the spatial variability of the natural heavy metal contents of soils in the North and Northwest regions of the state of Rio de Janeiro (RJ). The study area is inserted in a diversified environment, with morphostructural units of Plateau and Escarpment, and the diversity of the characteristics in turn, order topographically the land use and land cover. The methodological procedures were based on: 1) Bibliographic survey; 2) Database construction; 3) Descriptive statistics; and 4) Digital mapping from the predictive model Random Forest, with the aid of the programs RStudio (3.6.1), SAGA GIS (2.1.2) and Quantum GIS (v. 3.4). The sampling design was designed using the conditional Latin Hypercube method (cLHS). Data from the surface layer (0- 20 cm) was used, at 95 sample points from areas with low or no anthropic activity. The morphometric covariates were generated from the hydrologically-consistent Digital Elevation Model (MDE-HC) and for the set of remote sensing covariates Landsat 8-OLI sensor data were used, obtaining a total of 23 predictor covariates. As a criterion for choosing the predictor covariates, a p value ≥ 0.05 of Pearson's correlation between them and soil metal values was adopted. The results obtained from cross-validation of the models showed a variation in the R^2 determination coefficients for heavy metals and soil texture ranging from 0.21 - 0.39. The models showed performance classified from weak to moderate was found for: Ba (0.24); Ni (0.34); Co (0.39); Mn (0.31); Cu (0.26); Al (0.28), Zn (0.25) and As (0.24). As for the granulometric fractions, clay (0.30), sand (0.31) and silt (0.28), present dissimilar variability patterns and similar use of predictor covariates. The root mean square error (RMSE) was found to range from 2.76- 1402.95 (mg kg^{-1}), also with significant variation in the data set. The results obtained, from the VarImport ranking, showed that the predictor covariates of land attributes obtained higher potential in relation to the indexes coming from Landsat-8 images. As for the spatial variability, promising results were verified from the RF model. Thus, the spatial distribution of heavy metals from the Northwest region towards the North showed a tendency of the phenomenon as a function of the soil-landscape model, with a gradual increase of the contents in the North region, which are areas of pleasantness, especially in valley bottoms. It was found that, besides the natural geological sources, the anthropic factor has a small magnitude of contribution in the concentrations, which can be associated with the presence of various classes of land use and coverage in the regions.

Key words: Pedometry. Heavy metals. Geoprocessing. Data mining.

3.1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por acesso à informação de solos tem sido crescente, onde são utilizadas uma gama de técnicas de *Machine Learning*, no âmbito de modelagem matemática, a fim de predizer atributos e classes de solos por meio da Pedometria. Conforme Ten Caten (2012), a predição por meio de modelos matemáticos das classes e propriedades de solos e o mapeamento digital dos resultados de forma contínua e espacial, vem criando a possibilidade de organizar um conjunto de dados para análise e interpretações, não sendo o mapa o único produto.

Nesse sentido, o mapeamento digital de solos exibe potencialidades essenciais para manejo dos solos, pois apresenta informações básicas sobre o recurso, no que tange a averiguação de serviços ecossistêmicos, distribuição na paisagem, e planejamento de uso das terras. Portanto, os aspectos dos produtos cartográficos (resolução espacial, atributos, profundidade), devem atender às necessidades dos usuários. Desse modo Carvalho Junior et al. (2014) ressalta que, o solo é um componente importante dos recursos naturais, e sua gestão requer o conhecimento e informações sobre as propriedades e atributos que o caracteriza.

Considerando que a variabilidade espacial dos elementos dos solos tem influência dos aspectos fisiográficos, fatores de formação e processos pedogenéticos e o grau de desenvolvimento que são específicos para cada ambiente. Chen et al. (1991) ressalta que, a distribuição de metais pesados nos solos, sob condições naturais, ocorre de forma heterogênea, em toda área. Logo, a distribuição espacial dos metais pesados não se apresenta nas unidades da paisagem de forma homogênea, mas de acordo com os fatores de formação do solo, em especial destaca-se o fator de material de origem.

Entretanto, as atividades antropogênicas (uso de pesticidas, irrigação com águas residuais não tratadas, agroquímicos, alterações com resíduos sólidos) podem adicionar materiais que contêm esses elementos potencialmente tóxicos ao solo, os quais podem atingir concentrações acima do limite estabelecido pela legislação.

Assim, o mapeamento digital tem como objetivo determinar características de áreas não amostradas por meio de modelagem estatística, modelos em redes, modelos em árvores, a fim de compreender e elucidar o comportamento a variabilidade espacial de atributos químicos, físicos e classes do solo, comumente encontrados em banco de dados de solos.

Nesse sentido, estudos da literatura internacional como dos autores Wang et al. (2015); Qiu et al. (2016); Qiu et al. (2016); Tóth et al. (2016); Sahoo et al. (2020), sob viés atributos químicos vem sendo pioneiros nessa temática, apresentando desempenhos promissores no objetivo de rastreamento de fontes de contaminação antropogênicas e predição de concentrações de metais pesados. Were et al. (2015); Yang et al. (2016), frisam a importância da aplicabilidade dos modelos de regressão para atributos químicos e físicos em solos. Para os estudos ambientais de avaliação da dinâmica dos metais pesados nos solos, a fim de averiguar a questão de contaminação em áreas agrícolas, faz-se necessário o conhecimento de técnicas acerca da rastreabilidade e/ou variabilidade espacial dos teores de metais pesados, seja esses de origem geogênica e/ou antropogênica, para destinação de uso da terra.

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a variabilidade dos teores naturais de metais pesados nos solos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, a partir do modelo Random Forest.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Caracterização da área de estudo

As regiões Norte e Noroeste Fluminense localizam-se entre as coordenadas 42°22´14´´; 40°57´33´´WG, e 22°26´21´´; 22°45´47´´S (Figura 1), e possui uma área total de 17.573 km².

A região do Norte Fluminense abrange os municípios de: Campos dos Goytacazes; Carapebus; Cardoso Moreira; Conceição de Macabu; Macaé; Quissamã; São Fidélis; São Francisco de Itabapoana, e São João da Barra (IBGE, 2009). Está inserida nas unidades de regiões de planejamento hidrográfico: Rio Itabapoana, Sistema Vigário/Brejo/ Foz do Rio Paraíba do Sul, Rio Murié, Lagoa Feia/ Sistema Campos-Macaé, Valão d'Anta, afluentes ME, Rio Paraíba do Sul, Rio Colégio e afluentes MD, Rio Imbé, Rio Macaé e Rio Imboacica (GEOINEA, 2019). Destaca-se a maior suscetibilidade a inundações dessa área.

A região do Noroeste Fluminense possui 13 municípios: Itaperuna; Bom Jesus do Itabapoana; Cambuci; Italva; Itaocara; Laje de Muriaé; Miracema; Natividade; Porciúncula; Santo Antônio de Pádua; São José do Ubá, e Varre- Sai (IBGE, 2009). Está inserida nas unidades de regiões de planejamento hidrográfico: Rio dois Rios, Rio Ribeirão das Areias e do Quilombo, Rio Itabapoana, Rio Murié, Valão d'Anta, afluentes ME (Rio Paraíba do Sul), Córrego do Tanque e afluente MD (Rio Paraíba do Sul), Rio Pirapetinga, afluente ME (Rio Paraíba do Sul) e Rio Pomba (GEOINEA, 2019).

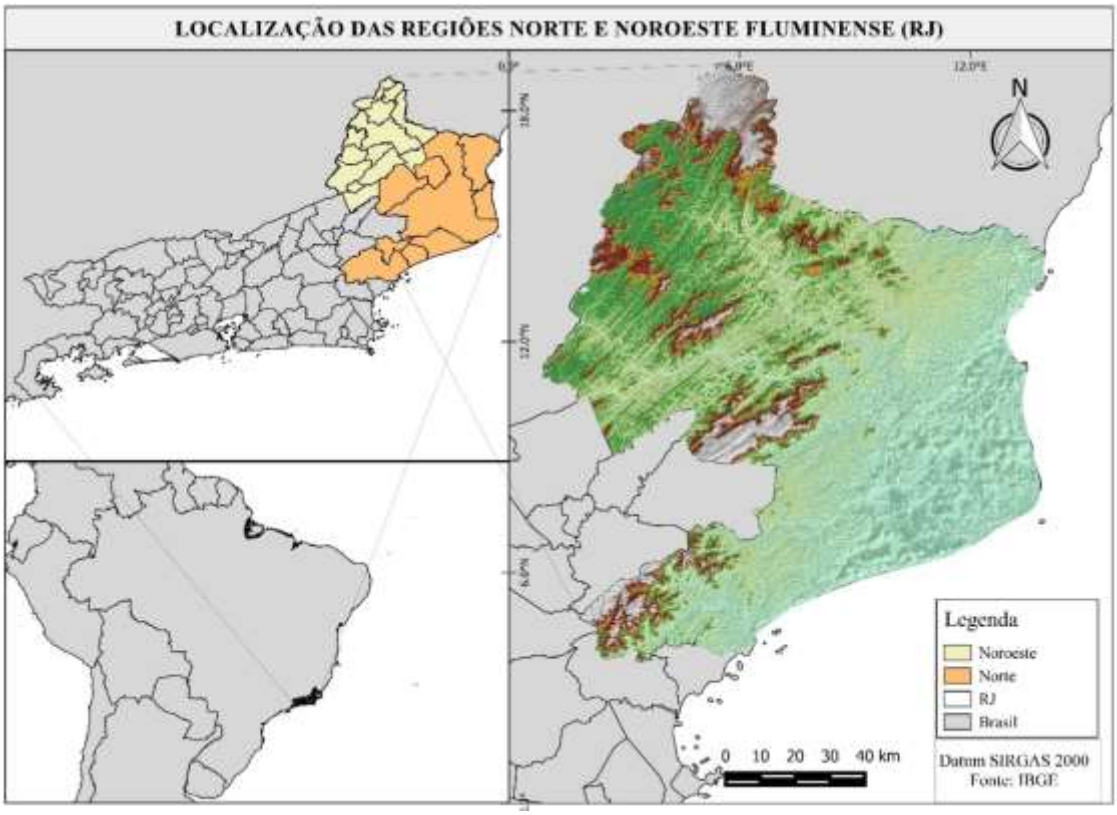

Figura 1. Localização das regiões Norte e Noroeste Fluminense (RJ).

3.2.2. Geologia

De acordo com o mapa geológico (Figura 2) (CPRM, 2011), os principais materiais de origem unidades que compõem a área de estudo são: Anfibolito, Areia, Areia arcoseana, argilito arenoso, arenito conglomerático, Biotita gnaisse, colúvio, Gnaisse, granada charnockito, Granito, Quartzo diorito, Granodiorito, Granitóide, Granulito máfico, Metagranodiorito, Metagranito, Muscovita gnaisse, Mármore dolomítico, Ortognaisse, Ortogranulito, Quarttzito, Granodiorito e Granito.

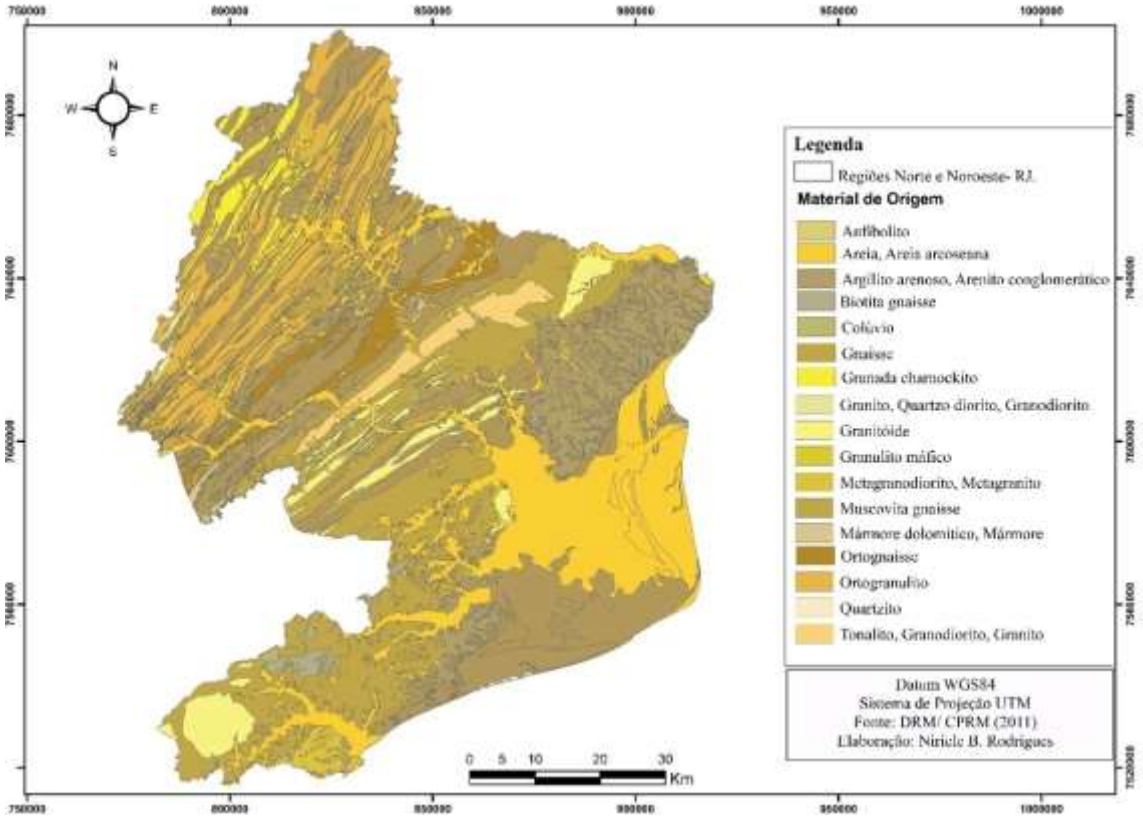

Figura 2. Mapa de geologia das regiões Norte e Noroeste Geológico do Estado do Rio de Janeiro, em escala 1:400.000, modificado com destaque para a área estudada.

As principais unidades que compõem a área de estudo são: Depósitos Colúvio-Aluvionares; Depósito Flúvio Lagunares; Depósitos Praias Eólicos; Marinhos ou Lagunares; Depósitos Praias Marinhos ou Lagunares (grupamento do quaternário); Grupo Barreiras (terciário); Granitóides Tardi-Colisionais (neoproterozóico); Suíte Bela Joana, Suíte Angelim (Neoproterozóico); Complexo Região dos lagos (proterozóico); Complexo Paraíba do Sul, Unidade Italva, Unidade Itaperuna (Meso/Neoproterozóico).

3.2.3. Geomorfologia

A atual diversidade de morfologia do Estado do Rio de Janeiro inserido na morfoestrutura do Cinturão Orogênico do Atlântico está ligada aos processos tectônicos e climáticos. No que corresponde às relações geomorfopedológicas com particularidades do domínio morfoclimático “Mar de Morros”, estas apresentam como características de diversidade litológica e condições climáticas sazonais.

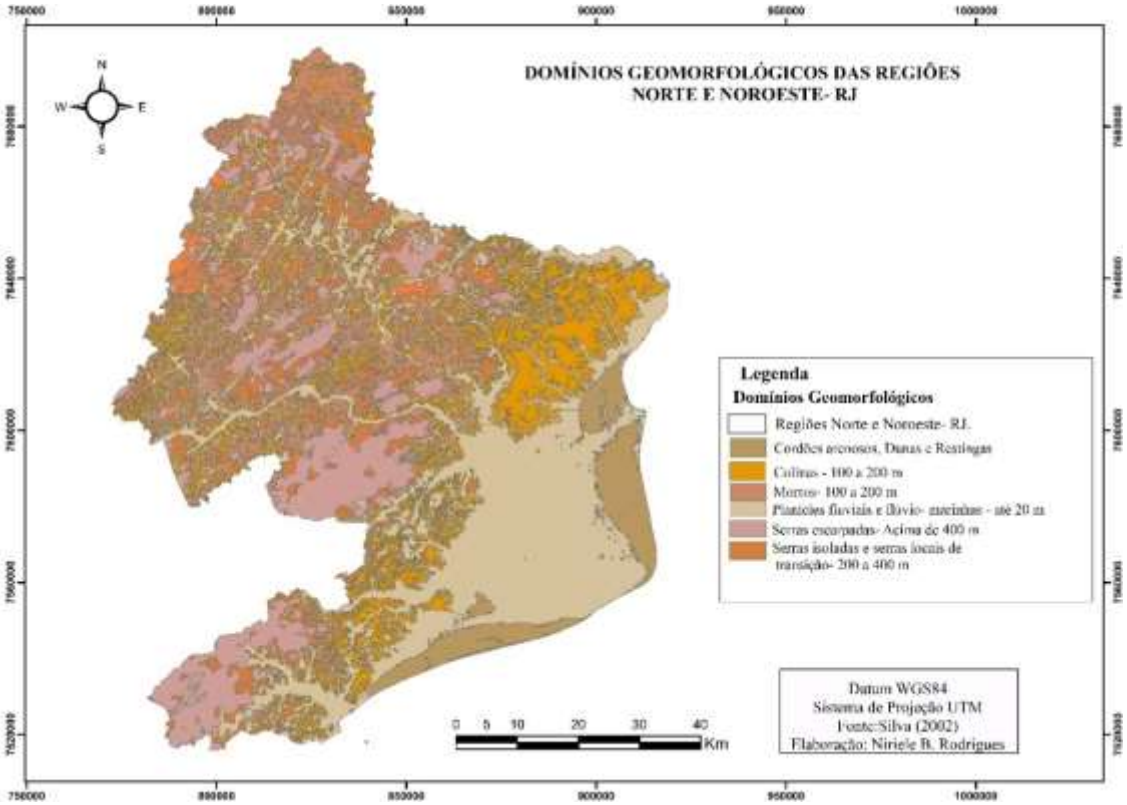

Figura 3. Mapa dos Domínios Morfoestruturais dos relevos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro. Fonte: Adaptado de SILVA (2002).

Caracteriza-se pelas unidades morfoestruturais da Região do Planalto e Escarpas do Norte e Noroeste Fluminense: depressão interplanártica Pomba- Muriaé, região colinas e Morro do Leste, tabuleiros costeiros e terraços e planícies fluviais e/ou flúvio-marinhas (SILVA, 2002).

3.2.4. Pedologia

De acordo com a Distribuição de ordens de Solos (Figura 4), elaborado por Carvalho Filho et al. (2003), no Estado do Rio de Janeiro a qual está inserida as regiões do Norte e Noroeste, há predominância das ordens de solos: Argilossolo Vermelho Amarelo Eutrófico e Distrófico, Cambissolo Háplico Eutrófico e Distrófico, Espodossolo e Latossolo, Neossolo Litólico e Regolítico, Organossolo Háplico e Neossolo Flúvico.

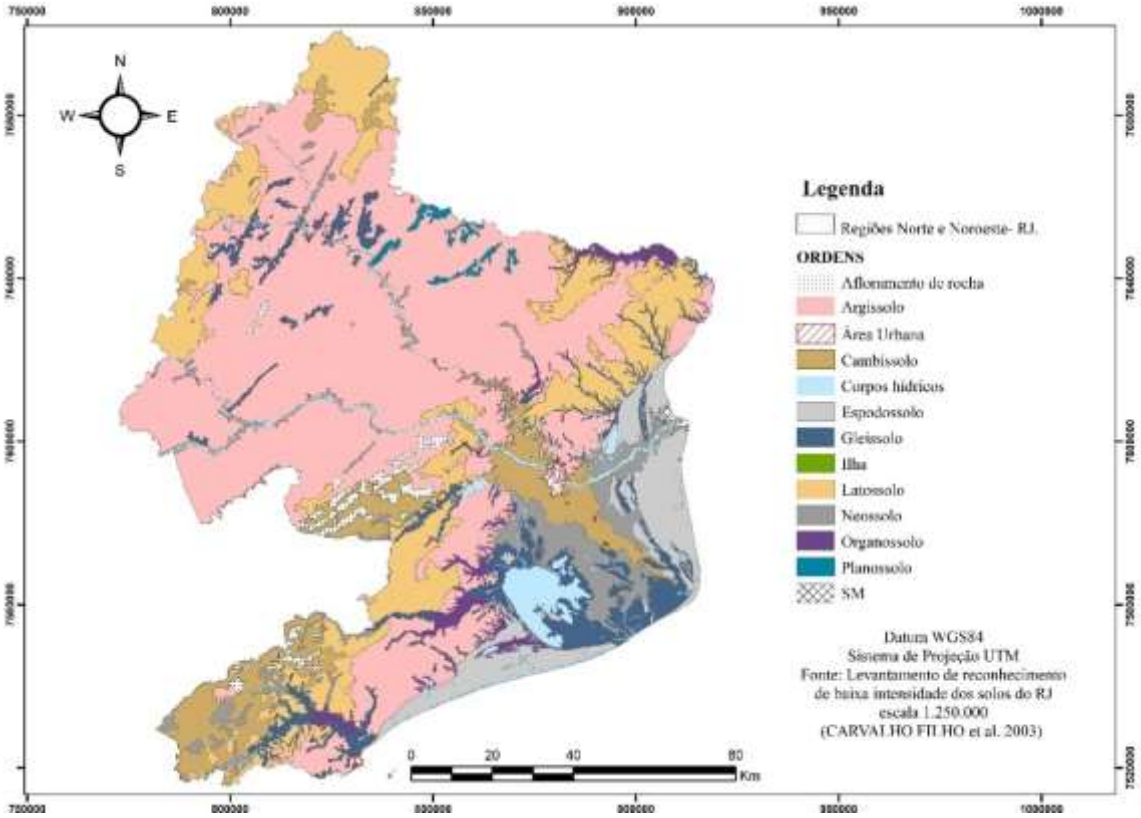

Figura 4. Mapa de solos das regiões do Norte e Noroeste-RJ. Fonte: Adaptado de Carvalho Filho et al. (2003).

3.2.5. Clima

De acordo com a classificação de Koppen (1948), o regime climático é classificado como Cwa na região Norte, clima subtropical de inverno seco e verão quente, com temperatura do mês mais quente superior a 22ºC, e na região do Noroeste o tipo climático predominante é o Aw (Figura 5), caracterizado como clima tropical com inverno seco, apresentando estação chuvosa no verão (novembro a abril) e estação de inverno seca (Julho) (Figura 6). Apresenta variações pluviométricas com médias entre 1.900 mm a 2.100 mm para regiões serranas e, com predominância na porção do norte entorno de 1.400 mm (Figura 5).

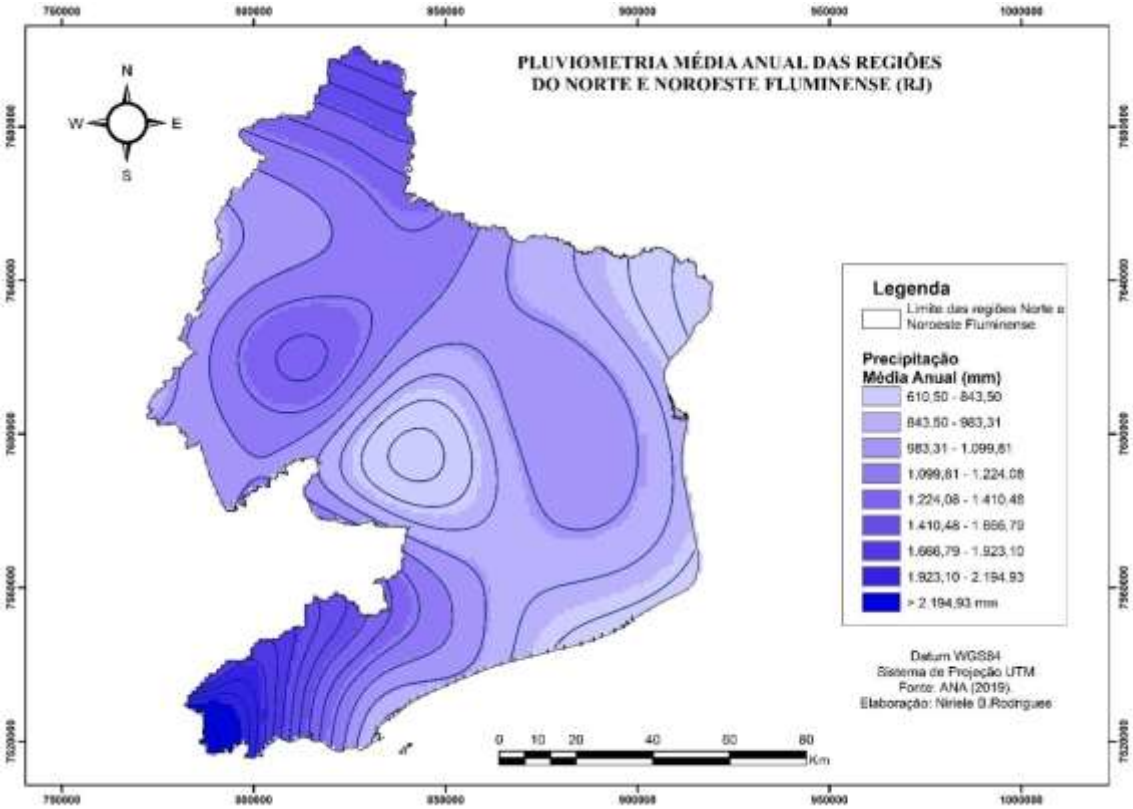

Figura 5. Distribuição Espacial da Média Anual de Pluviosidade das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro. Fonte: ANA (2019).

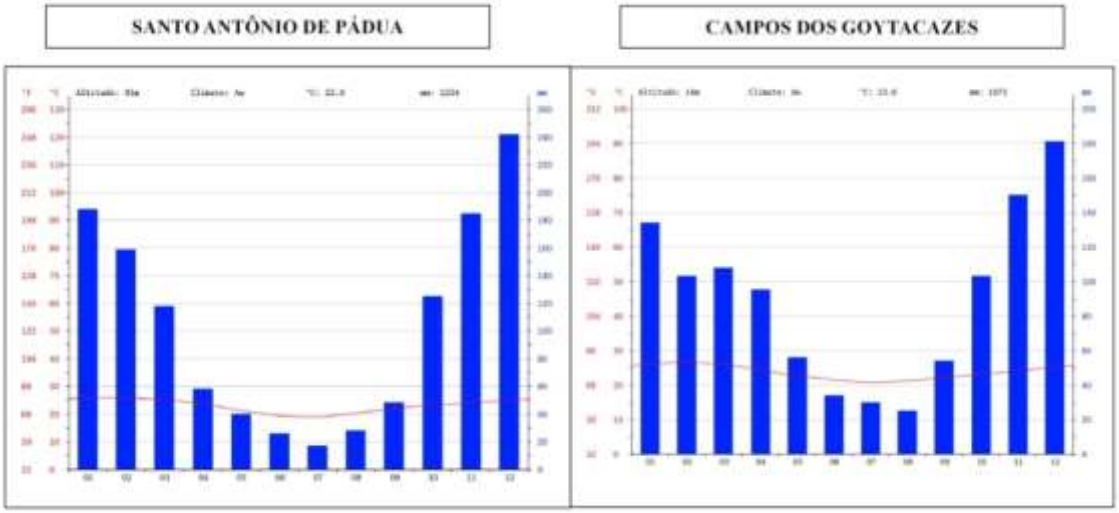

Figura 6. Climograma. Fonte: http://pt.climate-data.org/region/208/.

3.2.6. Índice de vegetação normalizada (NDVI)

A partir de uma análise comparativa entre 1988 e 2018 (Figura 7), constatou-se que sobre o domínio geomorfológico de serras escarpadas, serras isoladas e serras locais em transição, identificou-se os maiores valores de NDVI, com variação de (0,69-0,91). Nas áreas de colinas e morros verificou-se a predominância de valores intermediários (0,40 - 0,55). Isso permitiu constatar a heterogeneidade da paisagem tanto na região Norte quanto ao Noroeste,

refletindo em uma vulnerabilidade natural, devido aos compartimentos geoambientais e classes de uso do solo.

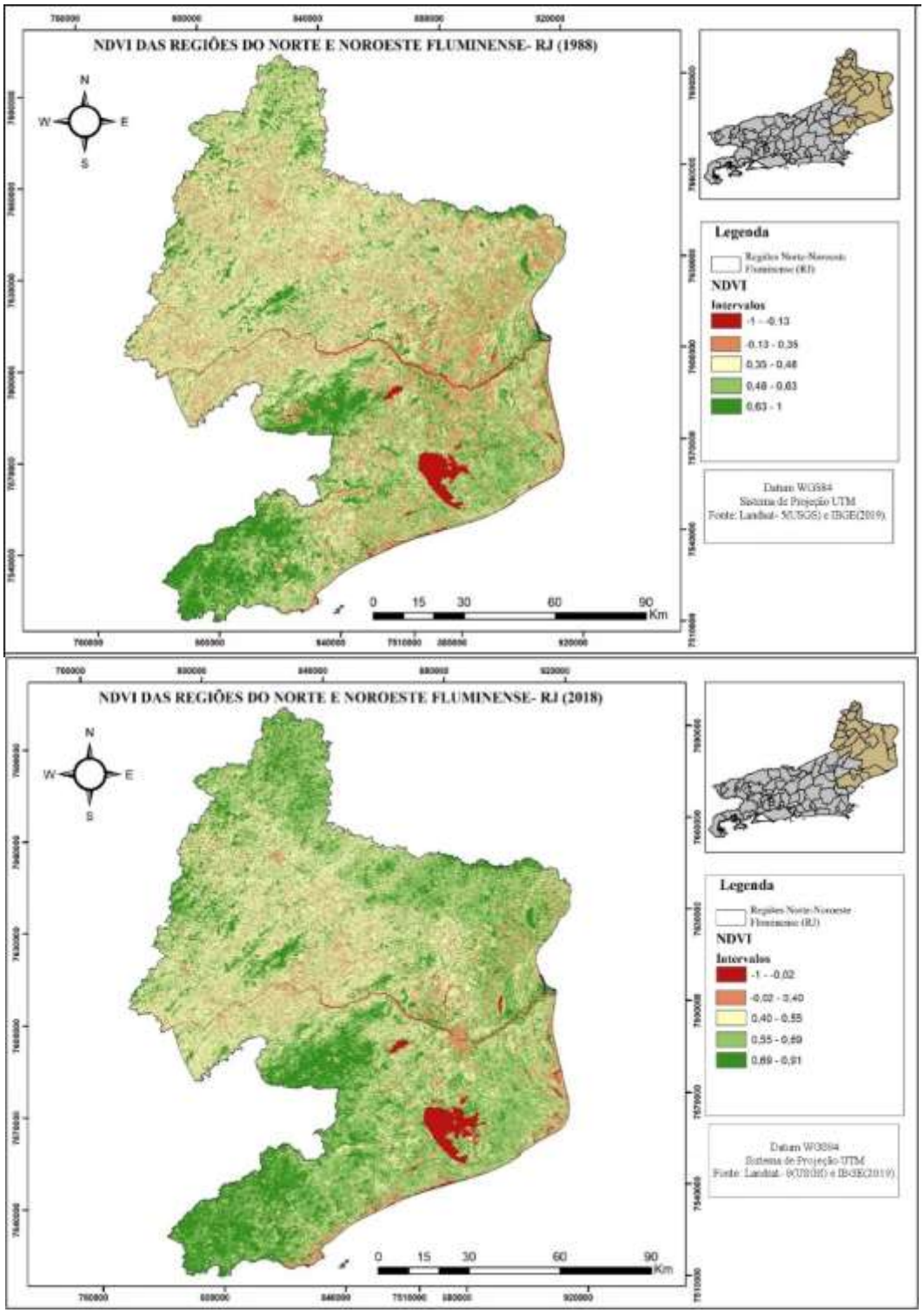

Figura 7. Mapa de Índice da Vegetação por Diferença Normalizada (1988-2018), para as regiões Norte e Noroeste Fluminense-RJ.

3.2.7. Uso e cobertura da terra

Examinando o mapeamento de uso e cobertura (Figura 8) com área total de 15142,84 km², observa-se a heterogeneidade da paisagem no uso do solo (Tabela 1), onde há, majoritariamente, a contraposição entre áreas de pastagem e remanescentes florestais. Apesar das áreas pastagem serem uma classe de uso intermediário entre a floresta e o urbano, os remanescentes florestais próximos a áreas de pastagem e urbana são mais afetados pelo efeito borda (ALMEIDA, 2011).

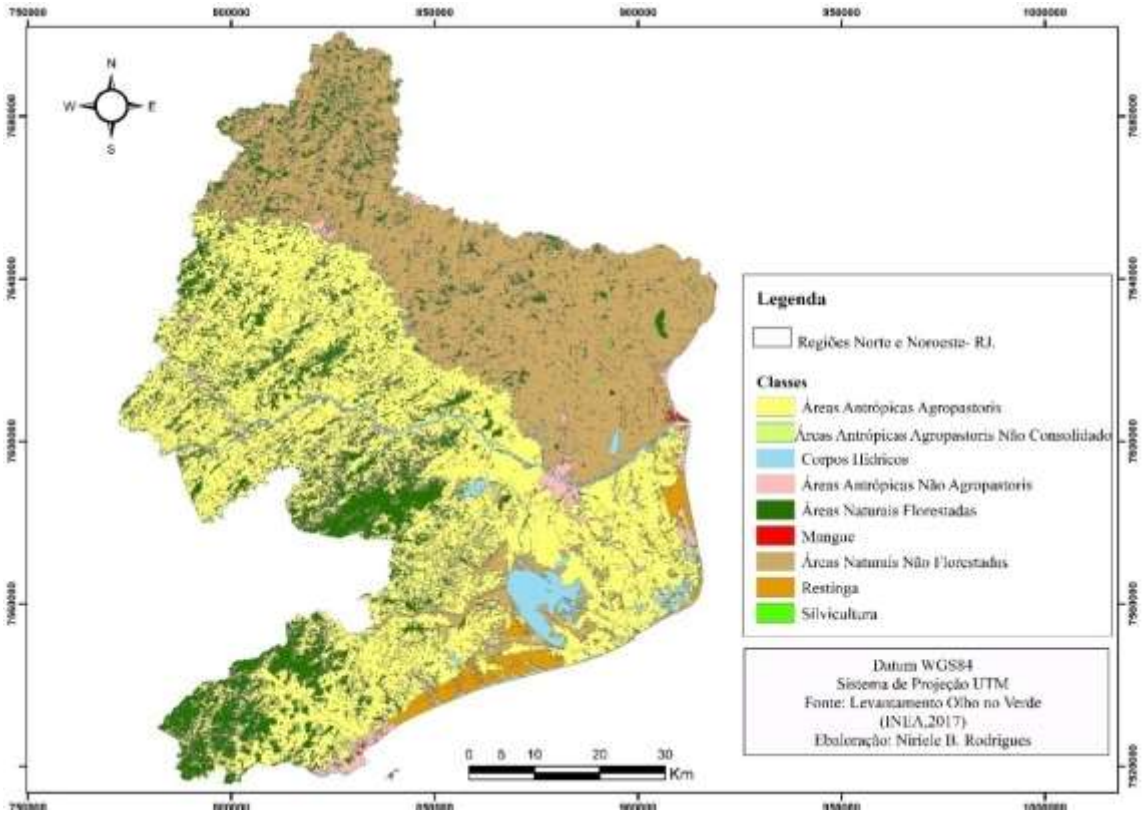

Figura 8. Mapa de uso e cobertura da Terra das regiões norte e Noroeste do estado do Rio de Janeiro no ano de 2017. Fonte: INEA (2017).

A área contém as classes de uso: Áreas Antrópicas Agropastoris- AGG (diferentes tipos de cultivos, áreas de pastagem) com 11082,49 km²; Áreas Antrópicas Agropastoris Não Consolidado- AGG N CONS, e Corpos Hídricos com 459,05 km². Apresentando na área central das regiões, a presença de núcleos urbanos de baixa densidade com a classe de Áreas Antrópicas Não Agropastoris- ANA (Áreas urbanas de diferentes níveis de densidade de ocupação, áreas de mineração, solo exposto) com 341,17 km². Áreas Naturais Florestadas- ANF com 2279,86 km², Áreas Naturais Não Florestadas- NNF (Cordões arenosos, afloramentos rochosos, dunas, campos de altitude) com 4799,54 km², Restinga com 315,17 km², Mangue com 12,89 km ² e Silvicultura com 57,95 km². Cabe ressaltar o impacto das vias de transportes, a partir da via facilitadora do escoamento de produção agrícola.

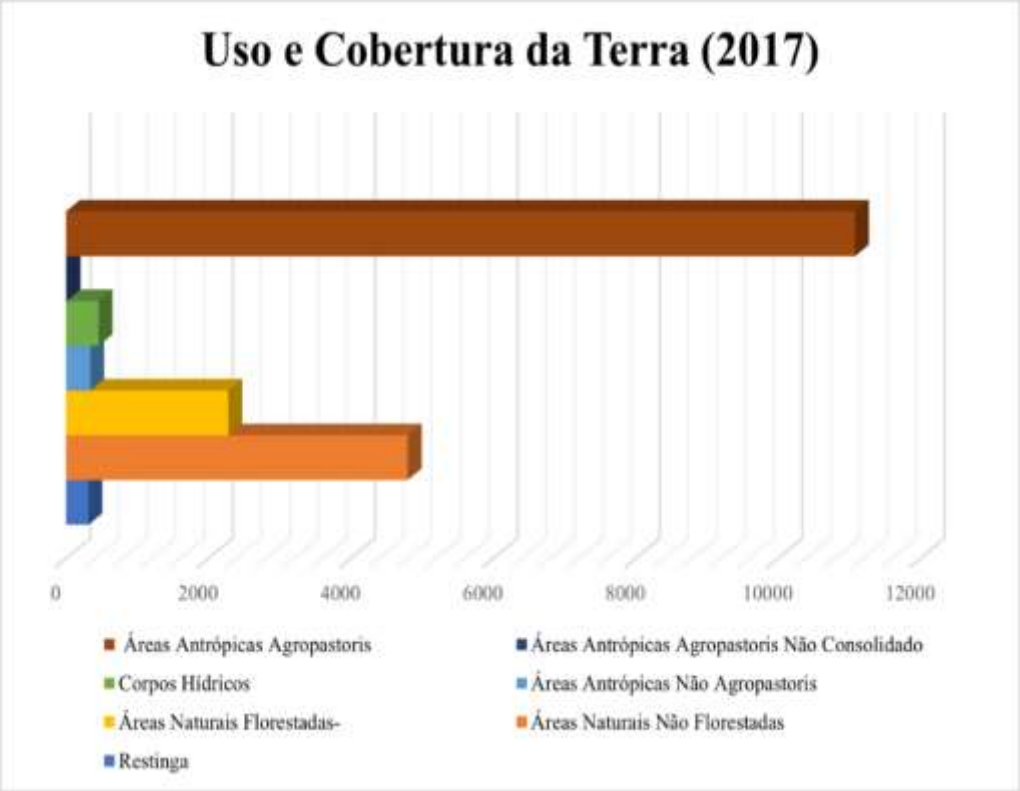

Figura 9. Percentual do Uso e Cobertura da terra do ano de 2017 nas regiões do Norte e Noroeste do estado do Rio de Janeiro.

3.2.8. Declividade

Atualmente, só as áreas com maiores declividades (Figura 10) e "protegidas" legalmente por se tratar de Unidades de Conservação (UCs) (BRASIL, 2000), não estão ocupadas, embora seja perceptível a influência de tais ações, especialmente no seu entorno, nos limites das chamadas "zonas de amortecimento", como é o caso das UCs.

Torna-se evidente, que o processo de expansão urbana e degradação ambiental da área são progressivos. Nota-se então, que regiões com topografia mais planas e áreas com topografia plano, suave ondulado, ondulado indicam degradação e expansão urbana. Entretanto, as áreas com declividade acima de 45% consideradas mais acentuada tais como: forte ondulado, montanhoso e escarpado, se encontram com menor degradação vegetal devido ao difícil acesso, preservando, portanto, a cobertura vegetal.

De acordo dados de uso e cobertura da terra do projeto “Olho no Verde” do INEA (2017) associado à declividade da região, a expansão urbana nas regiões foi sucedida em 3 cenários: 1) Áreas planas (0-8%), densamente urbanizadas e /ou áreas agropastoris, áreas naturais não florestais e áreas antrópicas não agrícolas; 2) Média declividade (20-75%), áreas antrópicas agropastoris, áreas agropastoris não consolidada, áreas antrópicas não agrícolas ; e 3) Regiões mais acidentadas de difícil acesso (acima de 75%) menos impactadas, área de vegetação florestal.

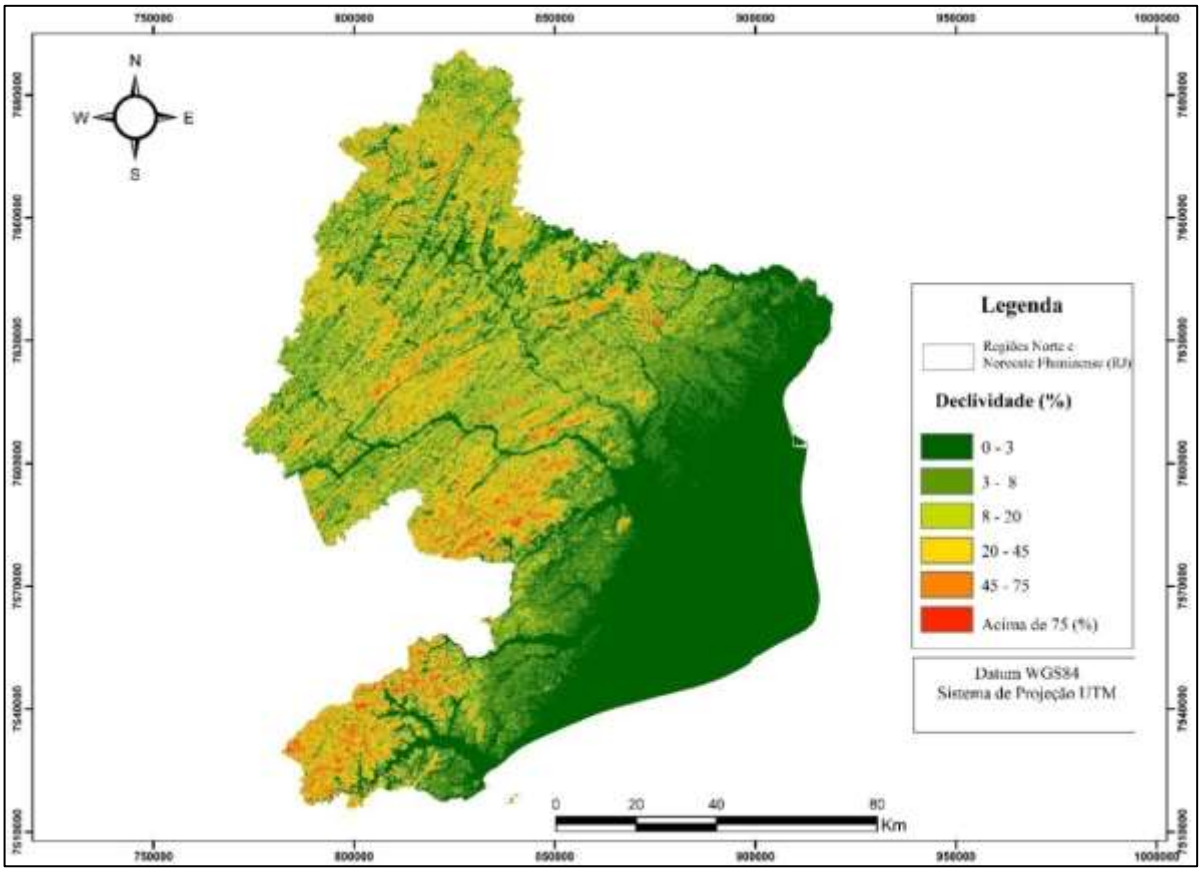

Figura 10. Mapa de declividade.

3.2.9. Procedimentos metodológicos

Os procedimentos metodológicos desse trabalho foram divididos em 4 etapas que consistiram em: 1) Levantamento Bibliográfico; 2) Organização do Banco de Dados; 3) Processamento Digital de Imagens e Documentos Cartográficos; e 4) Mapeamento Digital Aplicado a atributos do solo. A Figura 11, apresenta um fluxograma dos procedimentos metodológicos.

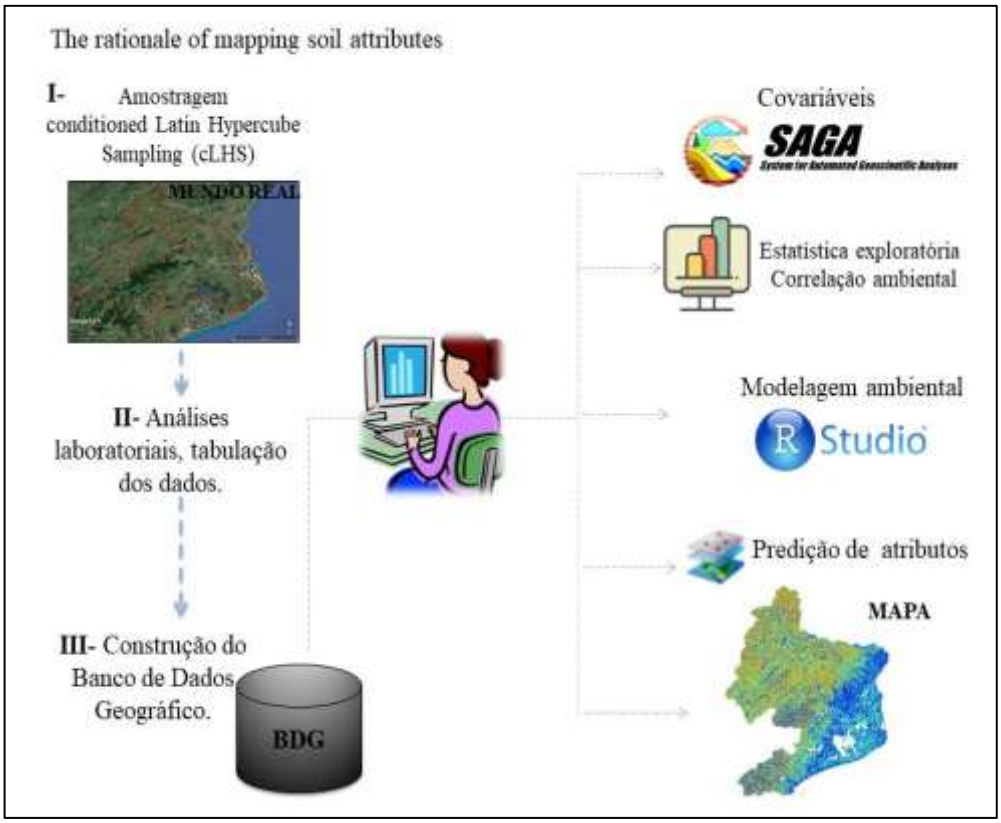

Figura 11. Fluxograma das etapas de MDS.

3.2.10. Construção do banco de dados espaciais

No banco de dados são armazenados dados em formato de tabela relacionáveis através de campos identificados com geocódigos. O banco de dados possui a finalidade e possibilidade de consultas e análises espaciais, através do gerenciamento de softwares como, por exemplo, ArcGIS, Quantum GIS, Spring entre outros.

Para a construção do banco de dados destacam-se alguns parâmetros, tais como: coordenadas geográficas; número de linhas (somente dos dados) e colunas, nome das variáveis.

A fim de averiguar diferença estatística entre as profundidades (0-20 cm e 20-40 cm), os dados foram submetidos a teste T de Student. Diante disso, constatou-se diferença não significativa em profundidade, assim na presente pesquisa será adotada como critério a análise de metais na profundidade de 0-20 cm.

O delineamento amostral foi obtido a partir de planos de informações de mapas temáticos de solos (CARVALHO FILHO et al., 2000), Geologia (SILVA E SILVA, 2000), Uso e cobertura da terra (CIDE, 2003), na escala de 1:500.000. Foi utilizado o plano de informação rodoviário do Estado do Rio de Janeiro com buffer de 200 m da estrada, a fim de evitar interferência antrópica e para orientação das áreas de coleta. A sobreposição para análise conjunta dos planos e informações foi realizado no ArcGIS v. 10.3.

O método de amostragem adotado foi o *Conditioned Latin Hipercube Sampling* (cLHS), implementado via executável LHS.exe. Segundo Misnasny e McBratney (2006), é um método de amostragem aleatória estratificada a partir da seleção de conjunto de amostras representativas com distribuições multivariadas, abrangendo a variação das covariáveis.

3.2.11. Processamento de dados cartográficos e covariáveis ambientais

A etapa de processamento digital de dados e imagens da área de estudo foi realizada a partir do uso de geotecnologias, utilizando-se como base, o Modelo Digital de Elevação Hidrologicamente Consistente (MDE-HC) com resolução espacial de 90 m, processado no ArcGIS Desktop v. 10.3, a partir de dados primários vetoriais de curvas de nível com equidistância de 10 metros, pontos cotados, hidrografia, extraído da base cartográfica do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)- escala 1:25.000.

Para o processamento de índices de sensoriamento remoto, foram utilizadas imagens do sensor TM do OLI/ Landsat 8, com resolução espacial de 30 m, órbita/ponto 216-75, obtida em 08/11/2019, disponibilizados *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), *United States Geological Survey* (USGS), de forma gratuita no endereço da *Earth Explorer* (USGS).

Esta pesquisa utilizou o conjunto de dados de atributos químicos e físicos de solos, resultante do banco de dados de pesquisas realizadas no laboratório de Química e Poluição de Solo-UFRRJ. Para as regiões do Norte e Noroeste Fluminense (RJ), foram coletadas e analisadas um total de 95 pontos amostrais de solo (Figura 12), utilizando informações na profundidade de 0-20 cm.

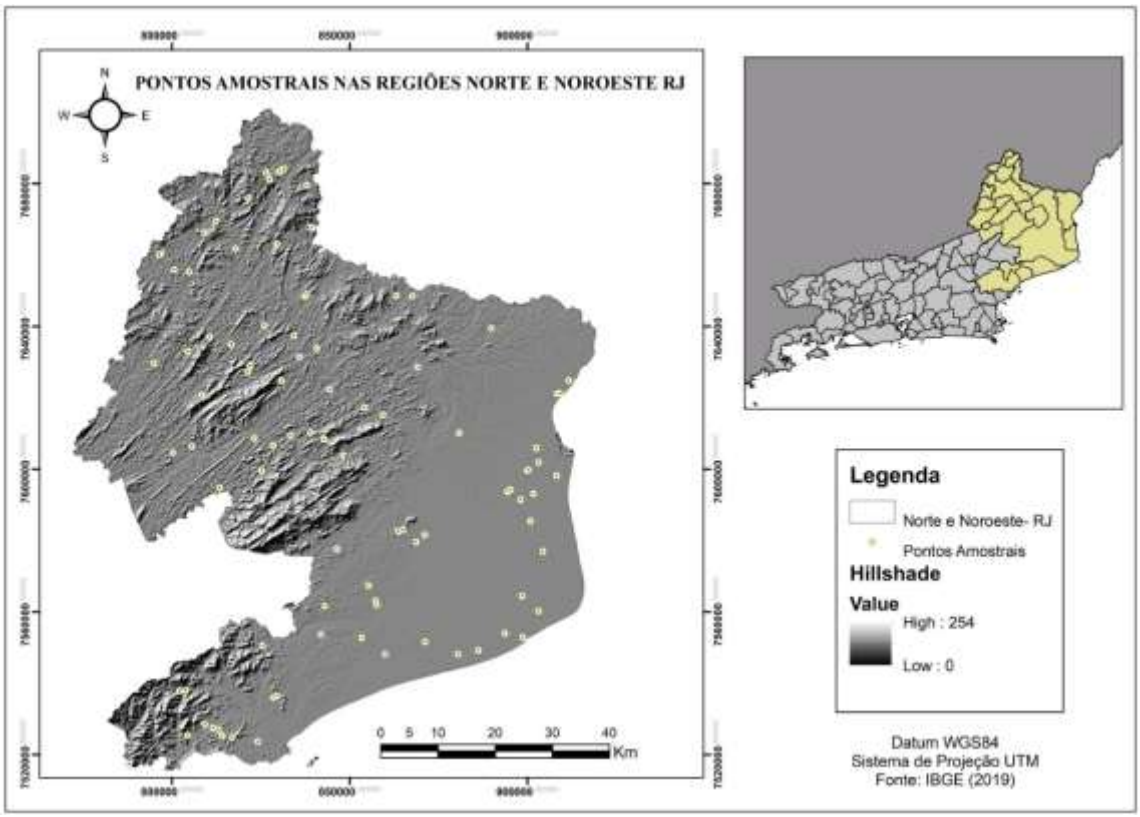

Figura 12. Mapa de localização e espacialização dos pontos amostrais.

3.2.12. Seleção de covariáveis ambientais

Os atributos de forma de terreno foram obtidos a partir do Modelo Digital de Elevação Hidrologicamente Consistente (MDE-HC), sob a resolução espacial de 90 m, via o programa *System for Automated Geoscientific Analyses* (SAGA-GIS v.2.1.2) (CONRAD, 2007). Nesta etapa, foram geradas e utilizadas um total de 23 covariáveis de entrada (Tabela 10) para o uso nos modelos preditivos, sendo 15 covariáveis morfométricas de terreno, 5 índices de imagens

Landsat- 8, e 3 covariáveis categóricas sendo essas de geologia (CPRM, 2016), uso e cobertura da terra (INEA, 2018) e classes de solos (CARVALHO FILHO et al. 2013). Os mapas das covariáveis de entrada estão na projeção Coordenadas Geográficas e Datum WGS 84.

As covariáveis preditoras dos índices provenientes de sensoriamento remoto (Tabela 1), foram obtidas a partir de dados do sensor TM do OLI/ Landsat-8, com resolução espacial de 30 m, órbita/ponto 216-75, obtida em 08/11/2019. Para compor o segundo conjunto de covariáveis, todas as bandas do Landsat- 8 foram amostradas, novamente, para resolução espacial de 90 m, no SAGA GIS (2.1.2), via ferramenta *Resampling*. Como critério para seleção das covariáveis foi gerada análise de correlação de Pearson via pacote (Corrplot) no programa RStudio (3.6.1), e selecionadas através da matriz as covariáveis com o valor *p value* positivo e negativo maior ou igual a 0,05. Posteriormente, foi realizada uma nova análise entre as covariáveis escolhidas para as covariáveis selecionadas de cada atributo, a fim de averiguar a correlação, para fins de análise de multicolinearidade (Colinearidade), a fim de averiguar correlação entre as covariáveis de entrada via matriz de correlação, adotando os critérios de índice de correlação > 0,70, para exclusão das covariáveis altamente correlacionáveis.

Tabela 1. Covariáveis produto de MDE-HC e LANDSAT-8.

Covariáveis	Definição	Referência
Catchment Area	Área de contribuição, representa a área acima da célula em questão que contribui para o fluxo superficial	Minella et al. (2010)
Surface Area	Calcula a área celular real (não projetada)	V. Olaya (c) 2004
Aspect	Calcula o índice de convergência/divergência em relação ao escoamento superficial	
Flow Acumulation	Rastreamento de fluxo para cálculos de acumulação de fluxo e parâmetros relacionados.	O. Conrad (c) 2001
Curvature	Classificação do terreno com base na curvatura da superfície	O. Conrad (c) 2001
Profile Curvature	Refere-se a curvatura de perfil, derivada da declividade. Valores positivos descrevem curvaturas convexas, enquanto valores negativos descrevem curvaturas côncavas	Olaya (2004)
Plan Curvature	Curvatura planar, derivado do aspecto, quando apresenta valores positivos representa curvaturas convexas, e para valores negativos refere-se a curvaturas côncavas	Olaya (2004)
Slope	Fluxo superficial e subterrâneo, velocidade do fluxo e taxa de erosão, precipitação, vegetação, geomorfologia, teor de água do solo, capacidade de uso do solo	
Geomorphons	Categorias de formas de terreno	
LS Factor	Cálculo do fator de comprimento de inclinação (LS), usado pela Equação de Perda de Solo Universal (USLE), com base na inclinação e área de captação específica (SCA, como substituto do comprimento da inclinação)	
Topographic Wetness Index (TWI)	Cálculo do declive e do índice de umidade topográfico (TWI) com base na área de captação específica (SCA)	O. Conrad (c) 2003
Convergence Index	Índice de convergência, correlaciona a informação dos valores de curvatura, fornecendo o comportamento do fluxo	
Relative Slope (RSP)	Inclinação, taxa de erosão/deposição, geomorfologia	
Terrain Ruggedness (TRI)	Índice de robustez do terreno (TRI). Mensura a heterogeneidade topográfica	

Continua...

Continuação da **Tabela 1.**

Covariáveis	Definição	Referência
Valley Index	Depressões do terreno	
Clay Minerals	Minerais de argila	Clay Minerals = banda 6/banda 7 Sabins (1997)
Iron Oxide	Óxidos de Ferro	Iron Oxide índex = banda 4/banda 2 Sabins (1997)
Grain Size Index	Índice de tamanho de grão	(b4-b2)/ (b2+b3+b45)
Soil Adjusted Vegetation Index (SAVI)	Índice de vegetação ajustado ao solo	SAVI = (1+L) x RNIR – Rred RNIR + Rred + L Huete (1988)
Normalized Difference Vegetation Index (NDVI)	Índice de vegetação normalizada	NDVI = RNIR – Rred RNIR + Rred Jensen (2009)
Solos	Classes de Solos	Carvalho Filho et al. (2013)
Uso e cobertura da terra	Base cartográfica de 1.25:000	INEA (2018)
Geologia	Carta Geológica de 1.400.000	CPRM (2016)

Fonte: Ampliada e adaptado Carvalho Filho et al. (2014).

De acordo com Mendonça et al. (2007), a maioria dos métodos de mapeamento digital de atributos de solos se relaciona, diretamente, com covariáveis ambientais, e são obtidos de diferentes fontes, e atributos de solos. Nesse contexto, em função da escassez de dados em ambientes, e para melhor exatidão, se faz necessário o uso de covariáveis ambientais. De acordo com Chagas (2006) e Pinheiro (2012), a pedogênese possui implicações na caracterização pedométrica visto que, as variáveis ambientais estão associadas aos fatores de formação de solos.

Desse modo Misnasny e McBratney (2006) destacam que, esses dados auxiliares geralmente podem ser obtidos de forma relativamente barata em grandes áreas, por exemplo, um DEM e seus derivados e imagens de satélite. Os dados auxiliares são considerados como tendo alguma relação com as variáveis do solo. Visto que, a predição seja de classes e/ou atributos do solo é fundamentada nas relações entre os atributos observados do solo e covariáveis auxiliares do solo (MCBRATNEY et al. 2003).

Dessa forma, as covariáveis foram selecionadas de acordo com a sua relação e significância com aos processos pedogeomorfológicos, envolvidos na gênese de solos e distribuição espacial na paisagem, levando em consideração também o aspecto de uso e cobertura da terra. De acordo com Chagas (2006), o conhecimento dos processos geomorfológicos é de grande importância para o mapeamento de solos. Estes se baseiam em métodos geológicos e conceitos de superfícies geomórficas para entender as relações existentes entre os solos e os vários constituintes da paisagem.

Nesse sentido, essa pesquisa optou-se por trabalhar com modelo regressão, dentre os baseados em árvores, o Random Forest (RF), a fim de representar a variabilidade espacial de atributos químicos e físicos do solo. No processamento de validação dos modelos, foi adotado como critério a validação cruzada, via pacote Caret (KUHN et al. 2017).

Foram ajustados três parâmetros para o modelo RF: número de árvores (*ntree*), e o número de covariáveis em divisão (*mtry*), assim adotaram-se como critério os respectivos valores: 500 *mtry* (default) e 1/3 do conjunto de covariáveis para cada elemento.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Análise de caracterização ambiental

A partir da análise das características ambientais das regiões Norte e Noroeste do estado do Rio de Janeiro, identificou-se as relações entre de potencialidades e vulnerabilidades existentes entre as variáveis ambientais. A diversidade das características por sua vez, ordenam o uso e cobertura da terra, tendo nas regiões noroeste atividades econômicas nos setores de pecuária e no Norte atividade agrícola e atividades vinculadas as plataformas da Petrobras. Os usos do solo corroboram de forma significativa para a condição de regeneração da vegetação no recorte temporal de 1988- 2018, com maior expressão na região Noroeste.

Os resultados obtidos indicam que os aspectos condicionantes de litologia, dinâmica de morfogênese, pedodiversidade, regime climático e vegetação, configuram áreas, naturalmente, vulneráveis. Nesse sentido, nas áreas de agradação (declividade 0 a 8%) predomina a degradação, com baixos valores de índice de vegetação (-0,02 a -1), nos cordões arenosos, e planícies fluviais e flúvio-marinhas, devido às características dos solos (Cambissolo, Gleissolo, Neossolo, Espodossolo e Planossolo), e precipitação pluviométrica (65 e 180 mm).

Ressalta-se que nas áreas da região Noroeste a vulnerabilidade a escorregamentos, vulnerabilidade dos solos quanto à erosão está relacionada ao maior uso da terra e a feição de planícies fluviais, as quais recebem constantemente sedimentos carreados das áreas mais elevadas. Sendo assim, a informação acerca das características fisiográficas com base em geotecnologias, auxiliam na tomada de decisão quando ao uso e ocupação das terras, evidenciando as potencialidades e vulnerabilidades, subsidiando assim o planejamento ambiental.

3.3.2. Análise estatística exploratória

Os resultados foram, inicialmente, submetidos à análise estatística descritiva (Tabela 2), obtendo-se média, mediana, valor máximo, valor mínimo, coeficiente de variação e coeficiente de curtose. A análise estatística descritiva/exploratória dos parâmetros foi executada através do software RStudio (v.3.4).

Tabela 2. Estatística descritiva de atributos químicos e físicos do solo.

Atributos	Média	Med.	Min.	Máx.	DP	CV(%)	Cs	Ck
	(mg kg^{-1})							
Alumínio	35236,78	33414,91	2762,59	70646,2	15336,86	2,33	0,22	0,28
Arsênio	3,12	1,82	0	24,09	3,67	13,35	3,07	12,63
Bário	86,99	65,25	5,47	363,91	77,37	5924,59	1,15	0,96
Cobre	15,22	10,5	1,37	163,15	18,16	326,42	5,83	45,96
Cromo	43,80	41,06	5,97	124,40	22,53	51,43	0,85	1,20
Cobalto	8,80	5,12	0,41	50,6	9,56	90,46	1,80	4,07
Manganês	279,80	159,47	16,7	1597,12	336,40	111998,9	1,98	4,34
Níquel	14,12	10,64	1,09	54,14	10,68	113,08	1,22	1,49
Zinco	29,53	22,9	5,03	100,6	17,51	303,59	1,51	2,80
Argila	1,13	1	0	9,6	9,98	1,04	2,43	6,85
Areia	561,15	532	41	993	204,06	41213,97	0,26	-0,03
Silte	148,55	137	0	563	98,98	9696,47	1,33	4,41

Os metais, Cr, Co, Pb e Zn, apresentam distribuição normal, em função da mediana se aproximar da média. Os elementos Al, As, Co, Cu, Mn, e as frações granulométricas argila e silte não exibiram normalidade visto que, assimetria apresentou valor maior que 0 e a curtose está acima de 3 e/ou próxima, e tende a distribuição de frequências de log normal.

Os valores máximos e mínimos discrepantes são esperados, pois conforme Paye (2008), a distribuição de metais no solo, sob condições naturais é heterogênea, e influenciada por fatores como a composição do material de origem, fatores de formação do solo e características físicas e químicas do solo. Nesse sentido, a não normalidade dos dados está atrelada ao comportamento dos elementos no sistema natural. Dessa forma, considera-se um conjunto de dados heterogêneo devido às influências dos fatores de formação do solo.

Dentre os valores apresentados na Tabela 2, o coeficiente de variação foi classificado como alto para os seguintes atributos As, Pb, Co, Mn, Ni e Zn, visto que se encontra acima de 30%. Verificou-se que há uma variabilidade entre os atributos, indicando para características híbridas no conjunto de amostras. Conforme Amaral Sobrinho et al. (1997) e Fadigas et al. (2006), essas diferenças são em função das variações das propriedades físicas e químicas dos solos, visto que os teores médios de metais pesados variam, amplamente, entre as amostras de classes diferentes e entre solos pertencentes uma mesma classe.

Em relação a análise histográfica (em anexo), os elementos Fe e a fração granulométrica Areia, apresentaram histogramas com distribuição simétrico, indicando característica de distribuição normal, apresentando média e mediana próximas.

A respeito dos atributos As, Co, Cu Mn, Zn e silte, verificou-se assimetria positiva com frequências decrescentes ao lado direito com a representação do histograma levemente alongada, associado aos valores da mediana inferior à média. Quanto aos valores de média e mediana, indicam que a distribuição e frequência com valores próximos, sendo assim pode-se indicar a normalidade dos dados.

Ao analisar o levantamento estatístico utilizando Boxplots (Figuras 13 e 14), com intuito de observar os pontos anômalos no conjunto de dados, verificou-se hotspot para os seguintes atributos: As de 7,99 à 24,09(mg kg^{-1}); Ba de 363,91(mg kg^{-1}); Cr de 114 à 134 (mg kg^{-1}), Co de 43 à 50,6 (mg kg^{-1}), Cu de 44,2 a 163,2 (mg kg^{-1}), Cd de 0,33 a 0,36 (mg kg^{-1}), Pb de 50,5 à 53,9 (mg kg^{-1}), Mn 978 à 1597 (mg kg^{-1}), Zn de 71,8 à 100,6 (mg kg^{-1}).

Quanto as frações granulométricas, a fração de argila apresentou 652-721 (mg kg^{-1}), podendo ser relacionado com a predominância das ordens de Argissolos e Latossolo. Entretanto, para fração areia constatou-se 41(mg kg^{-1}), sob material de origem de sedimentos Terciários e Quaternários, e silte com variação de 375 a 563 (mg kg^{-1}), sob material coluvionar e ordem de Gleissolos.

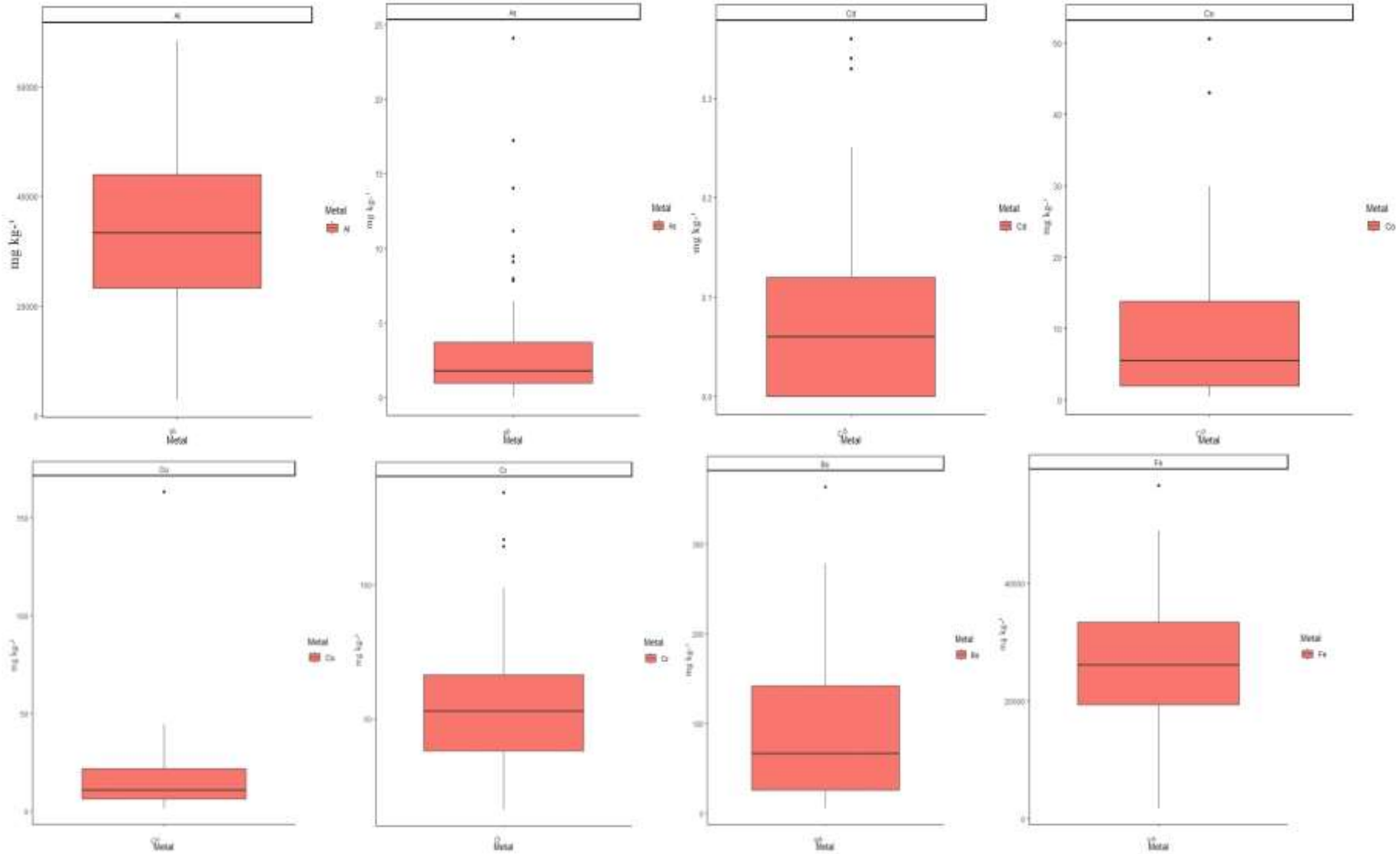

Figura 13. Boxplot de atributos químicos e físicos do solo: Al, As, Cd, Co, Cu, Cr, Ba e Fe.

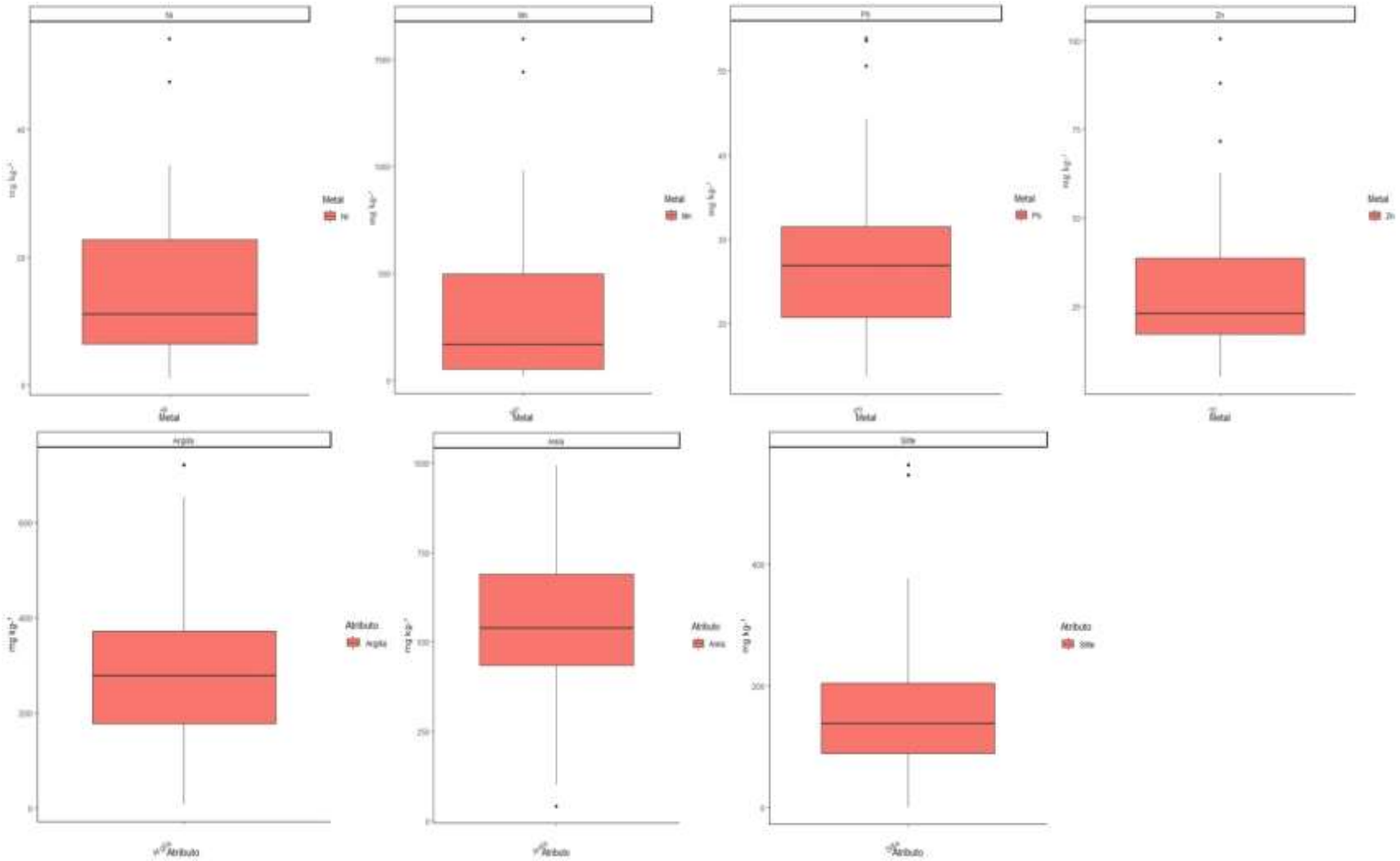

Figura 14. Boxplot de atributos químicos e físicos do solo: Ni, Mn, Pb, Zn, argila, areia e silte.

3.3.3. Mapeamento de atributos químicos e físicos a partir de Random Forest (RF)

a) Análise de correlação de Pearson

Os resultados do Coeficiente Linear de Pearson (r) (em anexo) indicam se as predições apresentaram uma alta correlação positiva ou negativa entre os valores medidos e os valores estimados. Conforme ressalta Ciampalini et al. (2012), o resultado do teste apresentará probabilidade da hipótese de não correlação entre um determinado atributo do solo e a covariável ambiental. Nesse sentido, foram escolhidas as covariáveis com p value igual ou maior que 0,05. Para avaliar a importância e/ou peso de cada variável, foi utilizado também no software RStudio (v. 3.4) via pacote Corrplot.

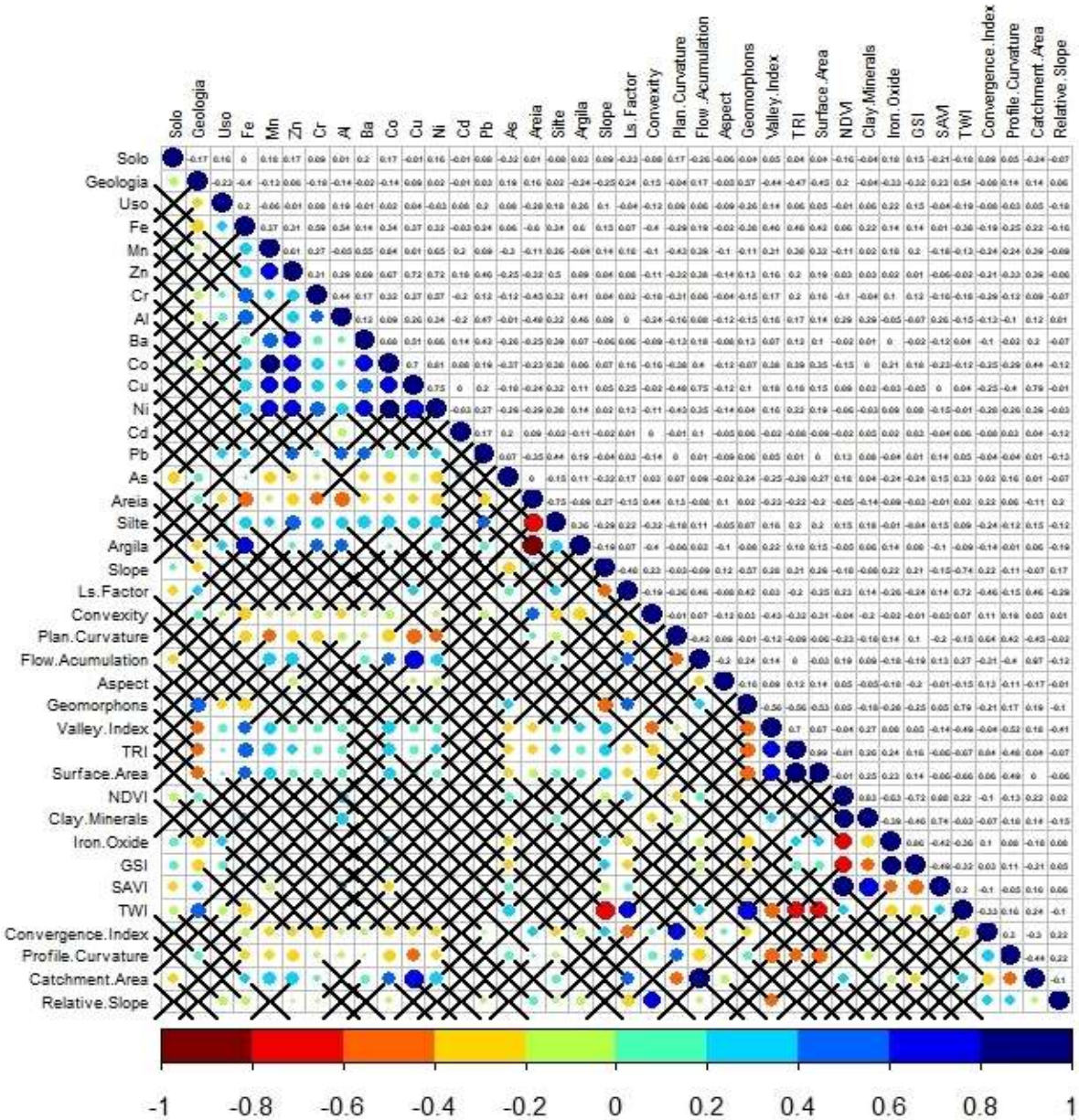

Figura 15. Matriz de correlação entre atributos químicos e físicos e covariáveis ambientais.

Deste modo, os metais pesados apresentaram, potencialmente, uma tendência para correlação positiva com as covariáveis preditoras topográficas e geomorfológicas. Esse

comportamento, provavelmente, se deve a função de variação explicativa da dinâmica dos metais pesados quanto ao relevo, sendo considerado como um fator os aspectos: declive; formas de encostas (côncavas, convexas, retilínea); fluxo superficial, entre outros.

b) Resultados do processamento por Random Forest (RF)

Uma das vantagens do modelo Random Forest é a função "*VarImport*", que tem por objetivo indicar um ranking de medida de importância das covariáveis ambientais preditoras do modelo (Figuras 16 e 17), adotando como critério " *Out of Bag* (OOB)", embasado no aumento do erro de predição. Conforme Breiman (2001), a importância relativa das covariáveis preditoras são mensuradas com base no decréscimo da acurácia da predição.

De modo geral, as covariáveis preditoras para os modelos apresentaram uma heterogeneidade na composição de seus conjuntos. De acordo com o grau de importância para os atributos do solo, verificou-se que as covariáveis ambientais provenientes de atributos morfométricos de relevo, derivadas de MDE -HC, obtiveram maior influência em relação aos índices provenientes das imagens Landsat-8. Nesse sentido, liderando as primeiras posições no ranking por via de regra, destaca-se a covariáveis: Solo, Catchment Area; Surface Area; TWI, e Plan curvature com predominância, no que tange ao fator de influência sobre a explicação da variabilidade dos atributos (Figuras 15 e 16).

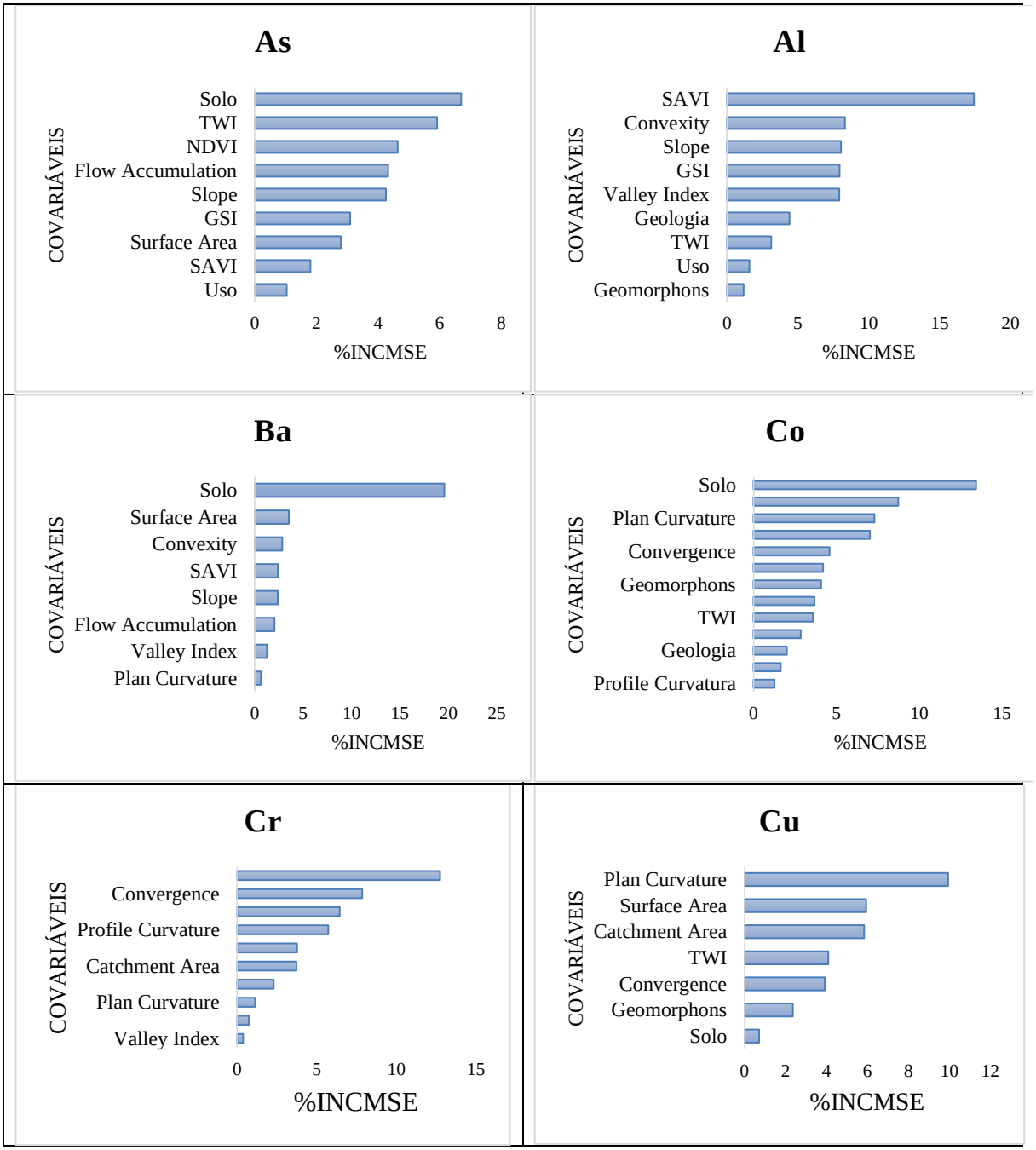

Figura 16. Análise de importância das covariáveis preditoras para os atributos do solo (metais As, Al, Ba, Co, Cr e Cu) a partir da função "VarImport".

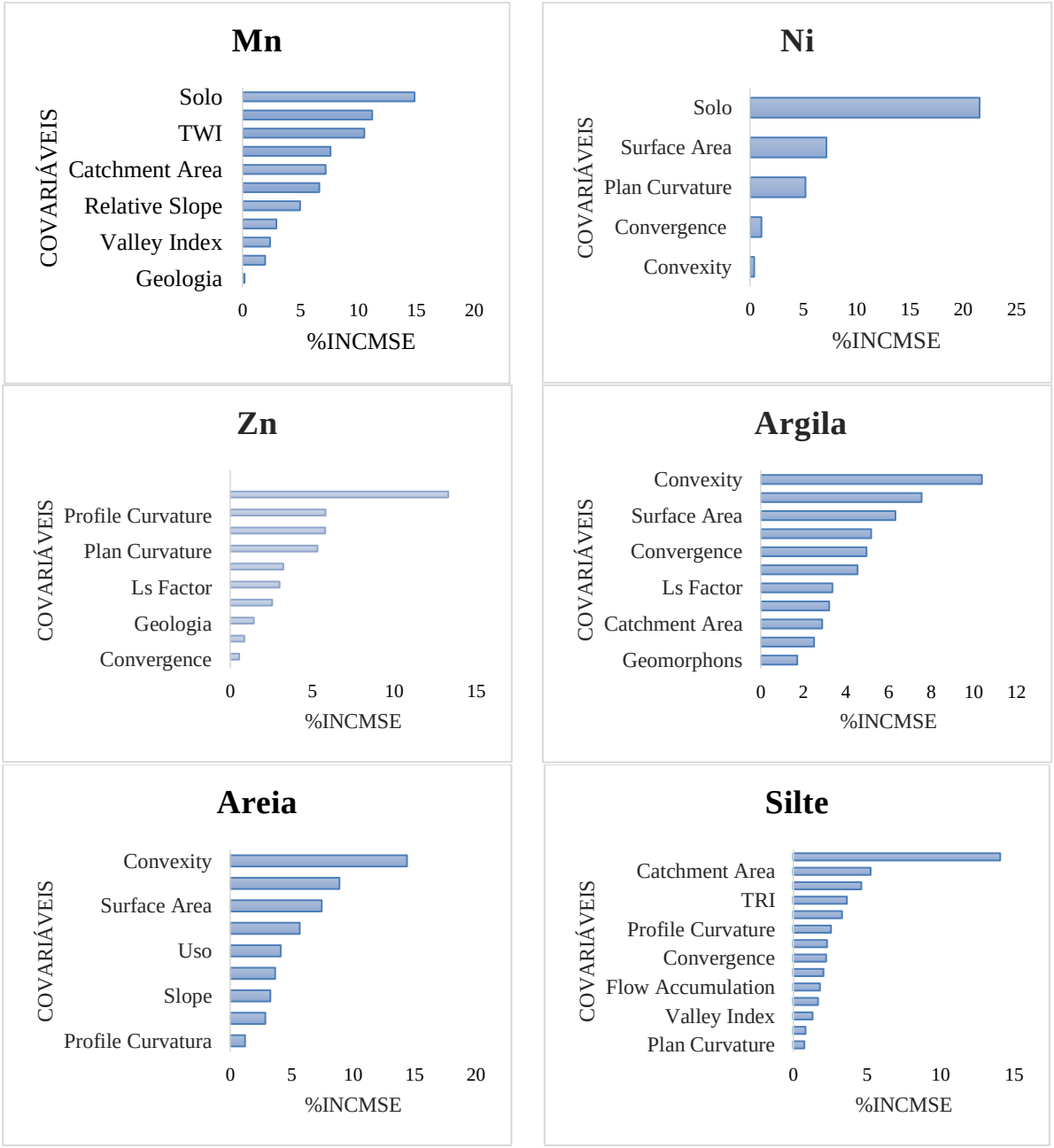

Figura 17. Análise de importância das covariáveis preditoras para os atributos do solo (metais Mn, Ni e Zn; e argila, areia e silte) a partir da função "*VarImport*".

Verificou-se que a conectividade das covariáveis como, por exemplo: Solo, Valley Index; Catchment Area; Geomorphons, e Surface Area, foram importantes no que corresponde a dinâmica de metais pesados e controle de processos pedogenéticos. Esses resultados corroboram com o processo de transporte superficial e subsuperficial desses elementos, e o comportamento de acúmulo e/ou perda no solo.

As covariáveis de índices provenientes de imagem Landsat 8, tais como: NDVI e SAVI, apresentaram baixa influência na variação explicativa dos modelos. Andrade (2010) e Pinheiro (2012), em estudos de áreas adjacentes frisam a menor influência de covariáveis de imagens, e ressaltam a importância das covariáveis provenientes de terreno em seus modelos. Andrade (2010) destaca, no mesmo recorte espacial, porém, via Regressão Linear Múltipla para predição de atributos, observou uma maior influência das covariáveis de relevo (Perfil de

curvatura e Índice de Umidade) na região Norte, associado a discussão de variações em diferentes pedoformas, como principal responsável pelas variações de atributos do solo. Na região Noroeste, destacou-se as covariáveis: Elevação; Aspecto, e Índice de Umidade, em associação a característica de relevo movimentado da região influenciando na variabilidade.

Nesse sentido, as Figuras 18 e 19 apresentam os gráficos de diagramas de dispersão, que destacam o desempenho do modelo considerando a variável estimada e observada.

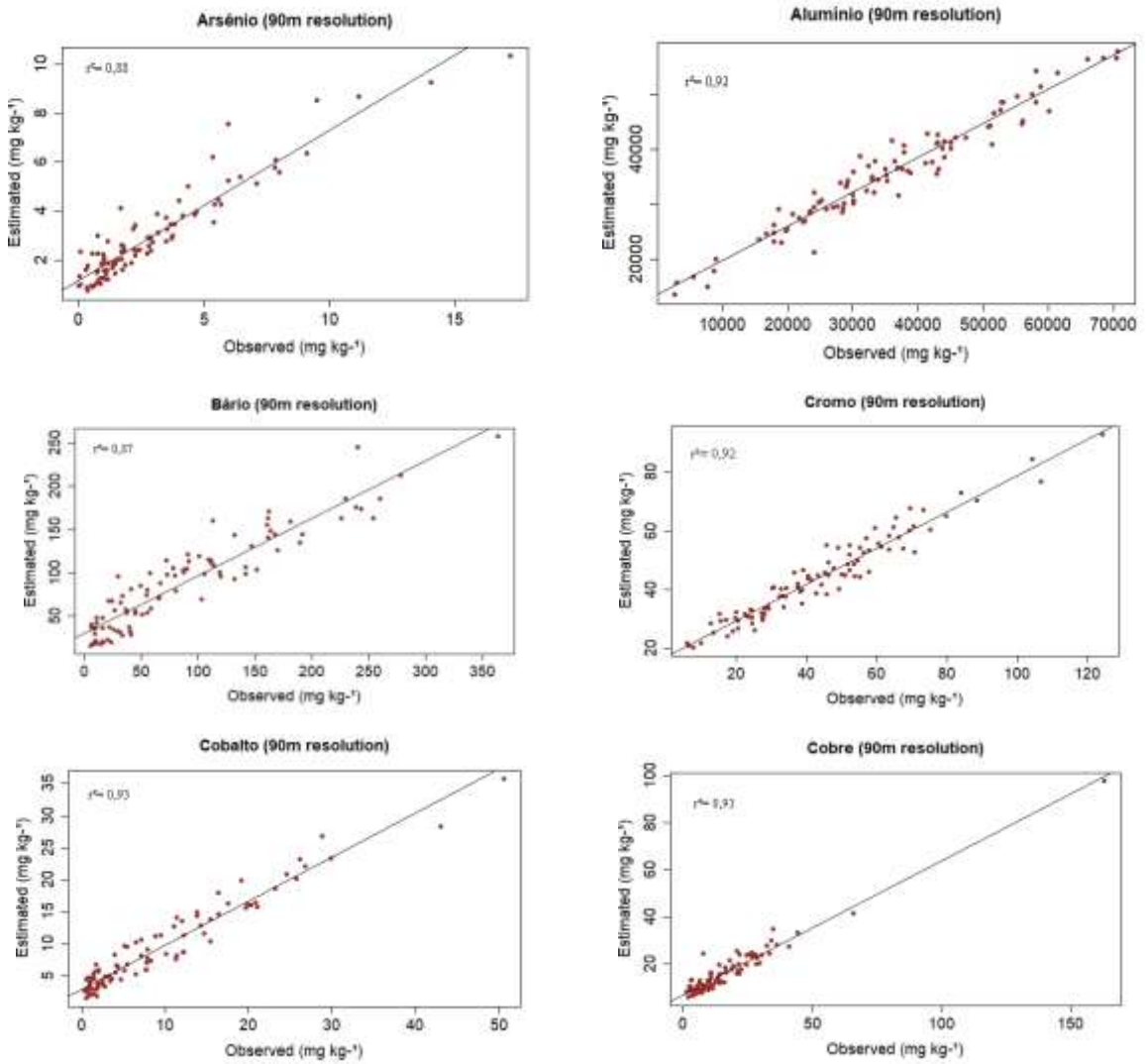

Figura 18. Diagrama de dispersão entre variável dependente e independente (para arsênio, alumínio, bário, cromo, cobalto e cromo). Eixo Y = valores previstos; e coeficiente de determinação (r^2); Eixo X = valores observados, para o modelo Random Forest.

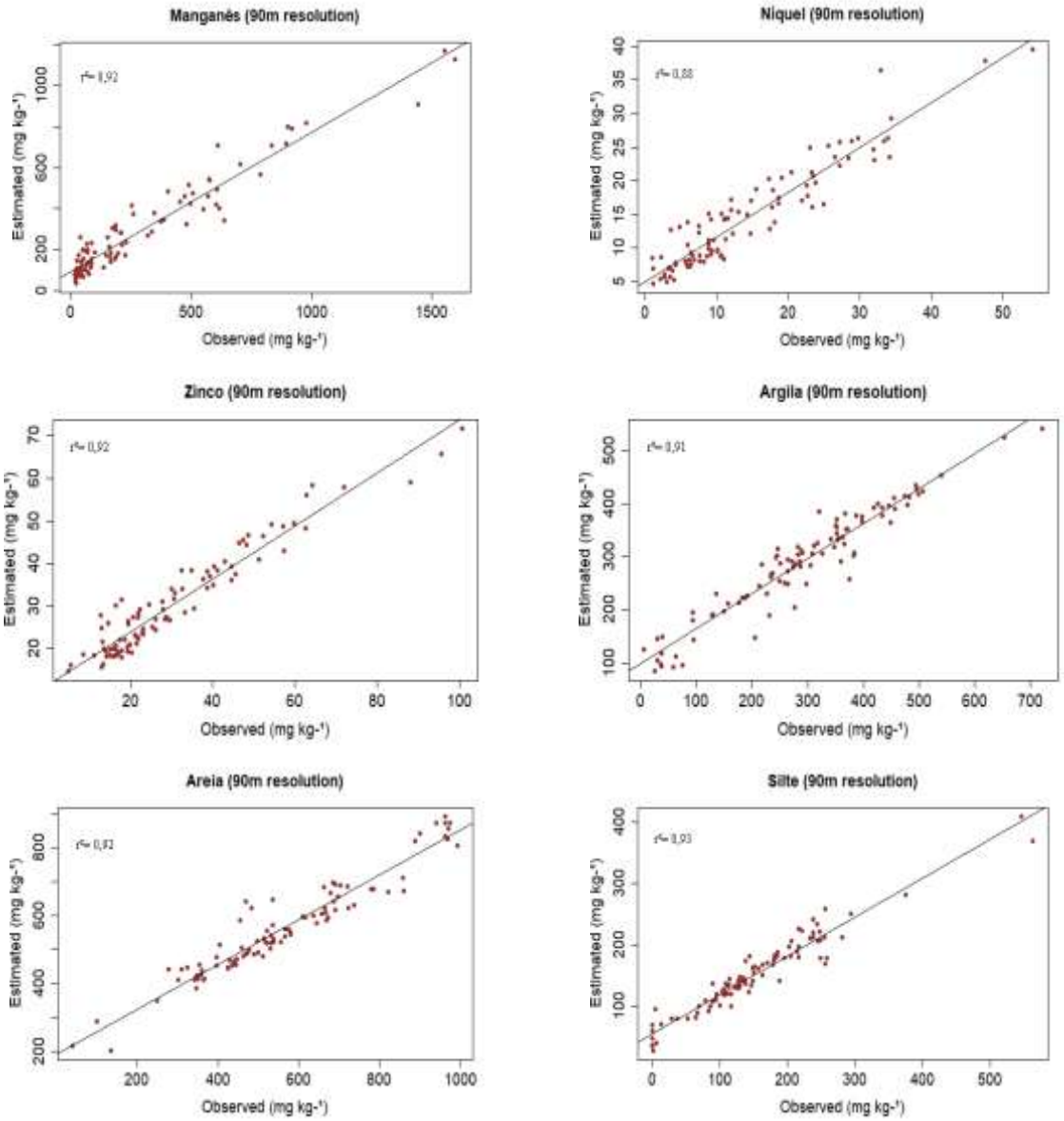

Figura 19. Diagrama de dispersão entre variável dependente e independente (para manganês, níquel, zinco, argila, areia e silte). Eixo Y = valores previstos; e coeficiente de determinação (r^2); Eixo X = valores observados, para o modelo Random Forest.

A partir da análise de ajuste no processo de regressão (Figura 18), entre os pontos amostrais estimados e preditos, verificou-se que os pontos amostrais obtiveram bom ajuste em relação ao eixo X dos valores observados, apresentando um bom ajuste com os dados de treino.

A avaliação dos modelos (Tabela 3) foi realizada a partir do índice de coeficiente de determinação (R^2), que obteve uma variação explicativa significativa de 0,21 - 0,39 (mg kg-¹), e com base no raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) e no erro médio absoluto (MAE), para o conjunto de dados usados no treinamento e para a avaliação, via método de validação cruzada.

Tabela 3. Resultados obtidos a partir de validação de conjunto independente no modelo Random Forest (RF).

Atributo	r	R^2	RMSE	MAE
		(mg kg^{-1})		
Alumínio	0,92	0,28	1402,95	12008,83
Arsênio	0,88	0,24	2,76	2,04
Bário	0,87	0,24	68,95	55,49
Cobre	0,93	0,26	14,93	10,25
Cromo	0,92	0,21	20,40	17,00
Cobalto	0,93	0,39	7,20	5,62
Manganês	0,92	0,31	283,32	218,54
Níquel	0,88	0,34	9,07	7,31
Zinco	0,92	0,25	17,11	12,99
Argila	0,91	0,30	128,42	106,86
Areia	0,92	0,31	181,67	146,19
Silte	0,93	0,28	87,44	68,05

R^2: Rsquared; r: dados valida; MAE: Mean absolute error.

Em geral, os modelos para metais pesados a partir de validação cruzada, apresentaram desempenho satisfatório. Nesse sentido, podendo ser classificado como fraco para os elementos Al (0,28), As (0,24), Ba (0,24), Cr (0,21), Cu (0,26), Mn (0,31) e Zn (0,25). A maior variabilidade foi para os atributos de textura apresentando, para argila (0,30), areia (0,31) e silte (0,28), que apresentam padrões de variabilidade dessemelhante e uso de covariáveis preditas similares. E para Níquel (0,34) e Cobalto (0,39), que exibiram covariáveis semelhante como, por exemplo, solo, Plan Curvature e Convergence.

Na mensuração da qualidade de ajuste dos modelos, constatou-se que a raiz quadrada do erro médio (RMSE), apresentou uma variação de 2,76- 1402,95 (mg kg^{-1}). Nesse sentido, os modelos para o As (2,76), Co (7,20), Cu (14,93), Ni (9,07) e Zn (17,11), exibiu valores positivos e mais próximo de zero, indicando maior qualidade dos dados estimados. Em conformidade com Alves & Vecchia (2011), o RMSE consiste na medida da magnitude média dos erros estimados, tem valor sempre positivo e quanto mais próximo de zero, maior a qualidade dos valores medidos ou estimados.

Para os metais Al e Mn, detectou-se valores discrepantes de 1402,95 e 283,32, em relação aos outros metais, em função da característica do banco de dados visto que, esses elementos têm maior abundância na crosta terrestre e nos solos, e por conseguinte, na composição mineralógica dos solos. Assim, como para a fração granulométrica de areia (181,67), devido a conteúdo abundante na região de material sob material de depósitos Terciários e Quaternários.

O estudo de Chagas et al. (2016) e Bhering et al. (2016), também apresentaram maior desempenho do modelo Random Forest na predição de atributos do solo. Além disso, destaca-se a importância na predição de índices provenientes de sensoriamento remoto que auxiliam na predição dos atributos de solos para a área de estudo. Como também apontado nos estudos de Chagas et al. (2011), com uso dessas covariáveis resultando em um melhor desempenho.

Nesse contexto, entre as covariáveis que obtiveram destaque/peso no conjunto de covariáveis para os elementos estudados destaca-se o Topographic Wetness Index (TWI), podendo ser relacionadas com a pedogênese e, por conseguinte com as diferentes propriedades e características de solos encontrados na área de estudo. Nessa perspectiva Murcha (2020), em um estudo de topossequência na bacia do Alto Iguaçu (PR), o TWI também apresentou melhor correlação e, por conseguinte influência na predição de atributos físicos, sendo assim considerado uma variável auxiliar na caracterização de desenvolvimento

pedogenético na paisagem. Nesse viés, o estudo de Guimarães et al. (2019) na região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, aponta para a influência da litologia e o relevo local na distribuição espacial dos teores naturais de metais pesados, destacando a contribuição da erodibilidade das áreas com maior declividade na acumulação de metais nas partes mais baixas de relevo.

Deste modo, ressalta-se o papel do Flow Accumulation atrelado a covariável de Surface Área nas regiões com acúmulo de água, onde se teve a maior expressão da concentração de Arsênio, Cobre e Chumbo, destacando a presença de hidromorfismo em áreas de zonas de agradação de sedimentos quaternários.

c) Análise da variabilidade espacial de metais pesados e correlação com aspectos fisiográficos

Os mapas apresentados nas Figuras 20, 21 e 22 apresentam a distribuição espacial dos teores de metais pesados na camada superficial do solo (0-20 cm). Segundo FAO (2018), os metais pesados são adicionados via fontes naturais e antropogênicas, em especial por insumos agrícolas, predominantemente, na camada superficial do solo. No entanto, tornando-se um agravante quando o teor do metal acumulado, excede a capacidade de retenção do solo, sendo facilmente lixiviáveis, e por conseguinte contaminantes de águas (MENDES et al. 2010) ou introduzidos na cadeia alimentar. Nesse sentido, o rastreamento de fontes de metais pesados, ainda é muito incipiente, assim os mapas abaixo auxiliam a análise de tendências espaciais e anomalias (hotspots) nas regiões do Norte e Noroeste Fluminense.

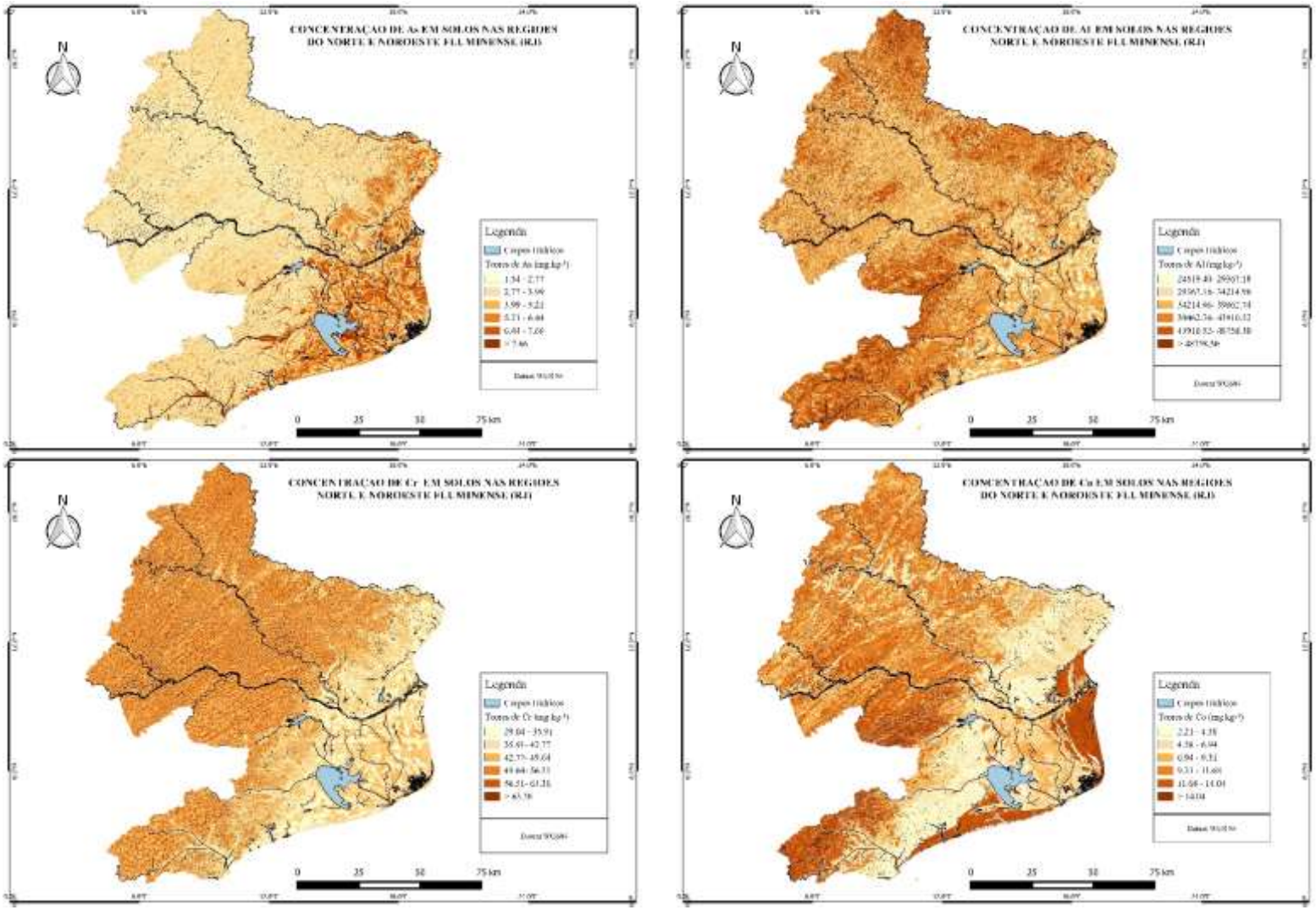

Figura 20. Mapeamento da variabilidade espacial de metais pesados (As, Al, Cr e Co) na camada superficial em solos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de janeiro por Random Forest.

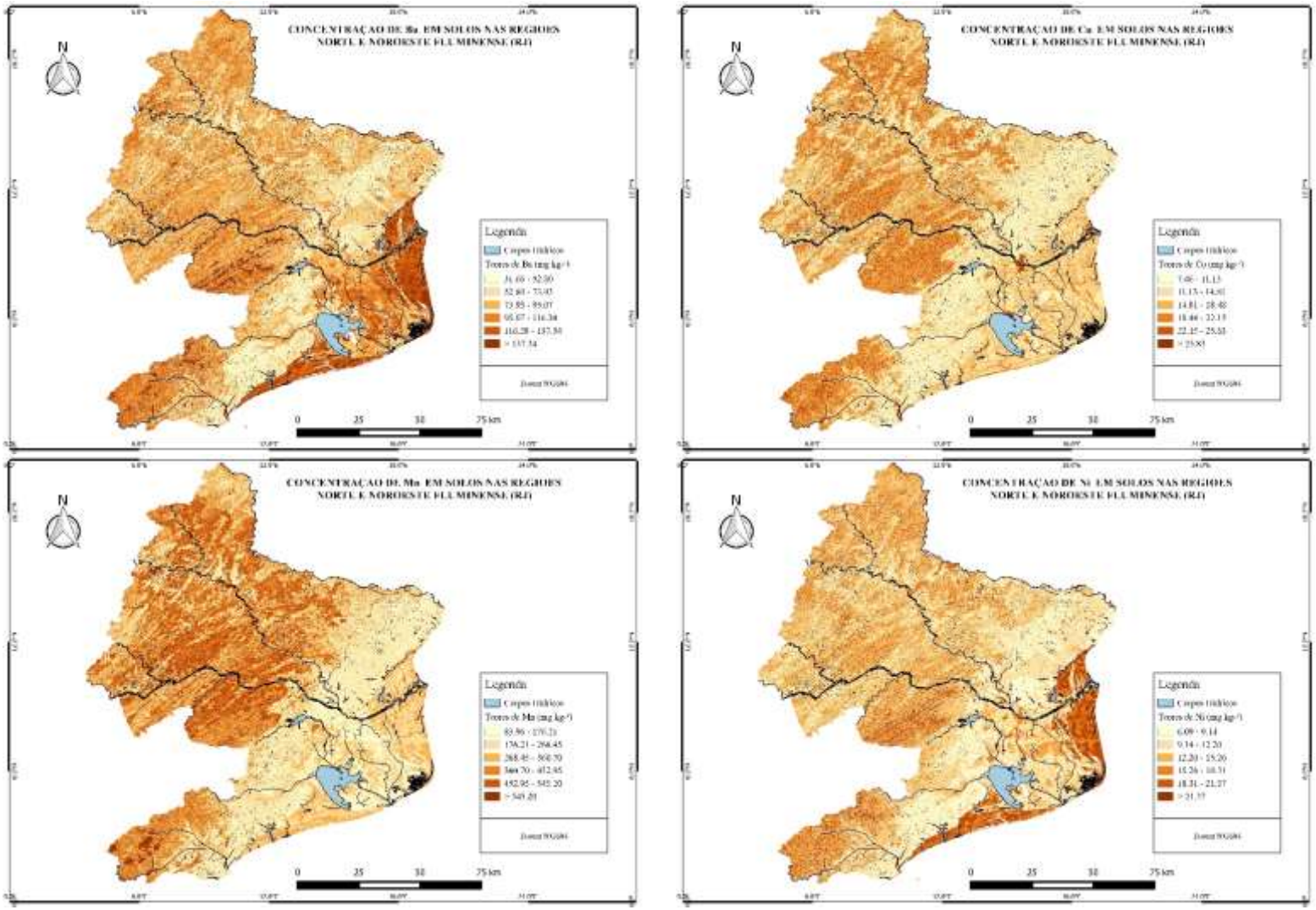

Figura 21. Mapeamento da variabilidade espacial de metais pesados (Ba, Cu, Mn e Ni) na camada superficial em solos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de janeiro por Random Forest.

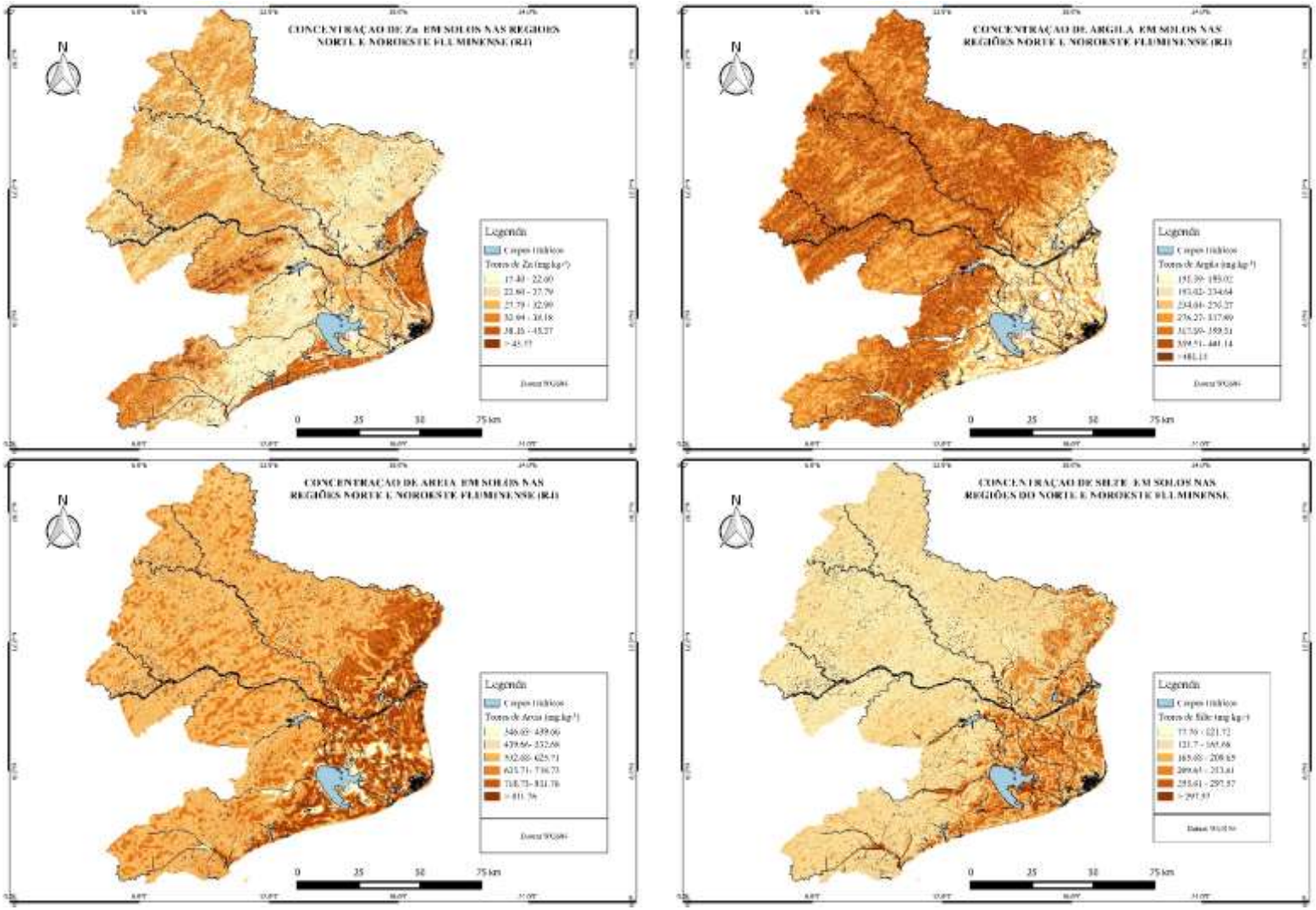

Figura 22. Mapeamento da variabilidade espacial de metal pesado (Zn) e da concentração de argila, areia e silte na camada superficial em solos das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de janeiro por Random Forest.

Acerca dos atributos físicos do solo, a fração argila apresentou distribuição homogênea na região do Noroeste, em função da predominância de Argissolos e Latossolos que, apresentam maior conteúdo de argila (SANTOS et al., 2018). Na região Norte, verificou-se pontos acima de 359,51- 401,14 (mg kg-¹), próximo a lagoa Feia e outros corpos hídricos, podendo estar associado a áreas de deposição de material provenientes do relevo das partes mais altas visto que, está sob material de depósitos do Terciário e Quaternário. A variabilidade espacial da argila é inversamente proporcional à da areia.

Para variabilidade da fração areia, verifica-se que, há predominância dessa fração em relevo plano na região do Norte, nesse sentido a pedogênese está associado com o regime climático e o fator de declividade. De acordo com CPRM (2011), o material local tem formação de rochas sedimentares o que explica a predominância da fração areia, atrelado aos aspectos climáticos classificado com Aw, que favorece a via de formação de intemperismo físico-químico, com a presença de solos Neossolo, Gleissolo, Espodossolo, intemperizados. A elevada concentração da fração areia ao Norte, foi correlacionado com à proximidade de canais de rios e solos jovens, conforme também frisado por Pinheiro (2018), em área adjacente na bacia hidrográfica de Macacu.

Entretanto, a fração de silte, é dada pela diferença entre as frações de areia e argila, como se observa nas manchas no mapa (Figura 22), apresentando maiores conteúdos nas zonas de agradação ao Norte, sob solos como Gleissolos e Neossolos. Em função das diferentes condições ambientais mencionadas, verificou-se a influência dos processos pedogenéticos na distribuição espacial dos metais pesados. Os outliers apontam para locais de maior acumulação apresentando valores naturais mais elevado para os elementos As, Cu e Pb. Nessa perspectiva, Carvalho (2009) frisa que, a influência do material parental no conteúdo total e forma química dos metais em solos é modificada por uma variedade de processos pedogenéticos que afetam a mobilidade e redistribuição dos elementos traço nos perfis do solo.

Sendo assim, os metais pesados não abundam normalmente em condições naturais, salvo em zonas muito localizadas, que são consideradas áreas de hotspot (SAHOO et al. 2020). Ainda segundo o autor, a concentração de metais pesados na camada superficial do solo é de origem natural ou de fontes antropogênicas. As atividades humanas podem resultar na poluição de áreas com limites bem definidos de fontes pontuais ou contaminação difusa de grandes superfícies de terra. E conforme McBride (1994), o impacto do excesso de metais pesados no solo depende principalmente da quantidade e das formas químicas em que se encontram estes metais.

O Alumínio na região do Noroeste próximo a porção do norte-noroeste apresentou teores de 43910,52- 48758,30 (mg kg-¹) considerados altos, provavelmente em função da influência de Latossolos. Já quando comparado as áreas de planícies fluviais ao oeste, constatou-se variabilidade média dos teores entre 29367,18- 43910,52 (mg kg-¹). E na porção noroeste verificou-se hotspot comteores entre 39062,74- 48758,30, sob as ordens de Argissolos, Cambissolos e Latossolos. Os elementos, tipicamente, associados a minerais de argila e óxidos/oxihidróxidos/hidróxidos (Fe, Al, Mn, Ti, V e possivelmente Ga) são, levemente, acumulados nos solos profundos, provavelmente refletindo sua relação com óxidos de Fe formados pedogenicamente (SAHOO et al. 2020).

Na região Norte o alumínio exibiu maiores teores na porção do sul-sudoeste com variação entre 43910,52- 48758,30 (mg kg ¹), sob as ordens de solos Argissolos, Latossolo e Gleissolos. E na porção do sudeste, nas áreas próximas da lagoa Feia, apresentou teores de Al entre 34214,96- 39062,74 (mg kg-¹), nas áreas da porção leste próxima a feição fluvial delta há mesclagem de teores de 29367,18- 39062,74 (mg kg-¹). Essa variação de concentrações pode ser associada ao controle de processos pedogenéticos em ambientes deposicionais visto que, de acordo com Mello et al. (2001), as propriedades físico-químicas dos solos, como os

óxidos de ferro e alumínio são indicadores de ambientes pedogenéticos. E conforme Malavolta (1994), o intemperismo e outros processos pedogênicos que, atua sobre a rocha matriz, geram os elementos traços, que podem propiciar um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados.

O Arsênio apresenta uma maior concentração na região do Norte, principalmente, nas posições de fundo de vales e próximo a corpos hídricos, sendo influenciado pela heterogeneidade topográfica que por conseguinte, comanda os processos de transporte e redistribuição fluvial e deposição do material em vales e planícies fluviais. Na região do Norte próximo a lagoa Feia, as concentrações de As variaram de 5,21 – 8,04 (mg kg^{-1}), próximo a corpos hídricos e em áreas com teor de umidade elevado conforme constatou no peso de covariáveis, com destaque para o Flow Acumulation, sob litologia de granitóides, complexo paraíba do sul (paragnaisse, xisto, quartzito, rochas calcissilicática, mármore), grupo barreiras (argilito, conglomerado e arenito), charnockitóides indiferenciados (CPRM, 2011). Portanto, a distribuição espacial do elemento está associada às unidades litológicas.

O Bário apresentou distribuição espacial com variação de 31,66 – 137,34 (mg kg^{-1}). Na região do Noroeste, está localizado maiores concentrações com variação de 116,20 – 137,34 (mg kg^{-1}), nas porções oeste- sudoeste noroeste, podendo estar associado com a litologia local de rochas graníticas e gnaisses, sob as ordens Argissolos, Gleissolos e Planossolos. Para o elemento Ni apresentou maior concentração na região Norte, nas proximidades da lagoa Feia nas porções entre leste- sudeste, e as áreas costeiras apresentam manchas de > 137,34 (mg kg^{-1}). Ressalta-se a predominância nas planícies fluviais de 95,07-116,20 (mg kg^{-1}), nas áreas de posições baixas, sob litologia depósitos alúvio - coluvionares, caracterizada de materiais mais finos em zonas de agradação.

Para Zinco, verificou-se distribuição espacial mais homogênea na porção do sudoeste com variação de 17,40- 32,99 (mg kg^{-1}), e na porção sudoeste manchas pontuais acima de 43,37 (mg kg^{-1}), entre as porções do oeste e norte na região do Noroeste, sob as ordens de Argissolos, Cambissolo e Latossolo.

Na região Norte, o elemento Zinco apresentou, próximo a lagoa Feia, sob as ordens de Neossolos, Gleissolos entre Espodossolos apresentou variabilidade nos teores de 17,40 a 43,37 (mg kg^{-1}). E ao leste sob Espodossolo, uma variação, moderadamente, fraca entre 17,40- 27,79 (mg kg^{-1}), sob material litológico de depósitos alúvio-coluvionares e depósitos litorâneos indiferenciados do período do terciário e quaternário. Essas formações são constituídas por materiais como, areia, cascalho, argila, depósitos flúvio-lagunares e depósitos litorâneos (CPRM, 2011).

O elemento Cobalto, na região Norte, próximo a lagoa Feia apresentou hotspot dos teores com variação de 11,68 – 14,04 (mg kg^{-1}), e distribuição homogênea predominante 2,21- 9,31 (mg kg^{-1}), podendo estar associado ao material de sedimentos de Terciário e Quaternário. Ao oeste-sudoeste há a predominância de hotspot com variação de 11,68 a 14,04 (mg kg^{-1}), sob as ordens de Cambissolo e Latossolo. Ao Noroeste apresentou variação de 4,58 – 11,68 (mg kg^{-1}), sob as ordens de Argissolo e Latossolos. Destaque nas áreas costeiras ao sul e ao leste hotspot com teores de 11,68 – 14,04 (mg kg^{-1}). De acordo com Tóth et al. (2020), superfícies mais antigas, onde períodos mais longos de formação do solo permitiram taxas mais altas de transformações minerais e exibem maiores concentrações de Co.

Para Cobre na região Noroeste na porção do oeste obteve-se uma variabilidade de teores com 11,13 - 22,15 (mg kg^{-1}), sob as características de granitóides, Argissolos, com hipsometria de 150-650 m. Entretanto, na porção oeste-sudoeste, sob a unidade geológica do granito Valão do Bambuí, e próximo ao corpo hídrico com variação significativa de 18,48 - 25,83 (mg kg^{-1}) com maior concentração, sob as ordens de Argissolos, Cambissolos e áreas de afloramento de rocha.

Na região Norte verificou-se a predominância de hotspot do elemento cobre nas regiões próxima a lagoa Feia de > 25,83 (mg kg-¹), e próximo ao leste nas planícies fluviais. O elemento apresentou maior concentração próximo a corpos hídricos. Nesse sentido, Rebello *et al.* (1988) frisa que, em função da afinidade com matéria orgânica, devido aos rios e canais transportarem colóides orgânicos em suspensão que se encontram sob formas estáveis contendo altos teores de cobre, e influenciado pelas condições climáticas, onde essas partículas podem ser transportadas a grandes distâncias.

O Manganês na região do Noroeste com a predominância das ordens de Argissolos e Latossolos, apresentou variação entre 360,70 – 545,20 (mg kg-¹), sob litologia sedimentos litorâneos e granito Valão do Bambuí. Na região Norte, nas áreas costeiras ao SE, apresentaram baixos teores com variação de 83,96 – 176,21 (mg kg-¹), sob solos Gleissolos, Espossolo, Neossolo e Organossolo. No entorno da lagoa Feia e da feição fluvial Delta apresentou aumento da variabilidade de 176,21 a 360,70 (mg kg-¹), sob a ordem de Gleissolos (Lagoa Feia) e Delta (Espodossolo e Neossolo). Ao Sudoeste apresentou hotspot de > 545,20 (mg kg-¹), sob as ordens de Cambissolos e Neossolos. De acordo com Sahoo et al. (2020), o Mn é ligeiramente enriquecido no horizonte superficial, apresentando comportamento similar ao horizonte subsuperficial, e em solos profundos contém teores baixos, devido os solos profundos/intemperizados terem perda de elementos mais solúveis durante a diagênese/pedogênese.

Para o elemento Cromo na região Noroeste apresentou distribuição dos teores com 49,64 – 63,38 (mg kg-¹), e hotspots acima de 63,38 (mg kg-¹) na porção sudoeste, próximo a corpos hídricos, sob material litológico de rochas graníticas e sedimentos litorâneos, sob Argissolos. Na região Norte, com as concentrações próximo a lagoa Feia e áreas costeiras apresentou manchas com variabilidade de 35,91 - 49,64 (mg kg-¹), sob material de sedimentos fluviais, essa variação se estende pela delimitação da faixa litorânea.

Para o elemento Níquel na região do Noroeste, no geral, verificou obteve-se uma variação de 6,09 - 21,71(mg kg-¹) na região Noroeste, podendo ser influenciado pelo material de origem e as ordens de Argissolos e Latossolos. Na região Norte, na porção sudeste entre leste próximo a Lagoa Feia e áreas costeiras apresentou hotspot de 18,31 a 21,37 (mg kg-¹), ao leste próximo ao curso fluvial, provavelmente, proveniente das zonas de degradação da região do Noroeste.

O padrão de distribuição espacial dos elementos Co, Ni e Zn, apresentou uma significativa correlação que, está interligada a afinidade geoquímica. As altas concentrações dos elementos no solo podem estar associadas ao material de sedimentos quaternários e zona de agradação.

Diante dos dados apresentados nesse estudo no que se refere à influência geoquímica é controlada por fatores geogênicos, principalmente, materiais originais e processos de intemperismo. Visto que de acordo com Sahoo et al. (2020), a litologia subjacente é o principal fator de controle da geoquímica do solo superficial, assim a geoquímica do solo é controlada pelo movimento vertical assistido por elementos físicos/mecânicos ou geoquímicos / biogeoquímicos de horizontes mais profundos para mais rasos (iluviação). Nesse sentido ainda segundo o autor, identificar assinaturas geoquímicas específicas e o padrão espacial do grupo de amostras que são representativas de um determinado tipo de depósito/ litologia também fornece informações valiosas sobre a evolução dos depósitos minerais subjacentes e mostra evidências da fonte e dos caminhos dos elementos no ambiente de superfície (CARITAT et al. 2017; SAHOO et al. 2020).

Quanto a resolução espacial os modelos apresentaram potencial satisfatório na predição com relação a extensão da área de estudo e escala de mapeamento. Florinsky et al. (2002) frisa que, a influência das variáveis do terreno nas propriedades do solo é, marcadamente, mais próxima na superfície do solo. De acordo com Bhering et al. (2016), a

resolução espacial das covariáveis preditoras tem pouca influência sobre a predição dos atributos, e a abordagem por Random Forest apresenta potencial de utilização para estimar atributos do solo. No entanto, frisa-se que estudos são necessários acerca da construção de modelos preditivos em uma escala mais refinada (semidetalhado), para estabelecimento de áreas prioritárias, para compreender a variabilidade e o comportamento de metais pesados na relação solo- paisagem.

Alloway (2013) destaca a importância acerca de pequenos processos naturais de inputs "invisíveis" de fontes de contaminação de solos como tão importantes quanto aos processos contínuos e grandes de inputs desses elementos no solo, elucidando esse universo em muitos territórios considerados como invisíveis, ou não detectados pela área mínima mapeável.

3.4. CONCLUSÕES

O uso do modelo Random Forest, apresentou eficiência na predição da distribuição espacial de metais pesados e atributos físicos, indicando as covariáveis preditoras Catchment Area, Solo, Surface Area; TWI, e Plan curvature, como principais influenciadoras na variação explicativa dos modelos com base na dinâmica de solo-paisagem.

A erodibilidade das áreas de maior declividade contribuiu para maior acumulação dos metais pesados nas partes mais baixas do relevo, considerando as maiores perdas desses elementos por erosão.

Os altos teores naturais de metais pesados (As, Ba, Co, Ni e Zn), em área costeiras e de planícies fluviais nas regiões do Norte e Noroeste apresentaram relação com as propriedades dos solos e a litologia, visto que há uma pedodiversidade, e por conseguinte, uma heterogeneidade na geoquímica de solos, refletindo na distribuição espacial dos teores de metais pesados.

Ressalta-se a necessidade de mapeamento semidetalhado de áreas prioritárias, com delineamento de malha amostral denso espacialmente, em função da eficiência do modelo para a criação de mapas de atributos de solos.

4. CAPÍTULO II

ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS PESADOS PARA OS SOLOS DAS REGIÕES NORTE E NOROESTE FLUMINENSE (RJ)

4.1. RESUMO

Nas últimas décadas, tem se configurado o período do antropoceno a partir do crescimento das fontes antropogênicas de poluição ambiental, gerando e/ ou intensificando a contaminação do recurso natural solo. Diante desse contexto, têm ocorrido uma crescente atenção acerca da segurança do solo, tendo como instrumento de prevenção os “Valores Orientadores-VRQs”. Nesse sentido, o presente estudo teve por objetivo estabelecer valores de referência de qualidade para os seguintes elementos: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, e Al, para os solos das regiões Norte e Noroeste Fluminense. Estas regiões estão inseridas em uma diversidade de características litológicas e pedológicas que por sua vez, ordenam, topograficamente, o uso e cobertura da terra. Os procedimentos metodológicos basearam-se no uso de uma malha amostral de 97 pontos, coletando-se amostras em duas profundidades (0-20 cm e 20-40 cm), em áreas de baixo ou sem impacto ambiental. Para as análises laboratoriais empregou-se o método 3051A (USEPA) de abertura das amostras de solos. As leituras dos extratos foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As amostras foram separadas em 3 grupos, através da análise agrupamento. Verificou-se que, as variáveis pH-C-Arg-FeT controlam as variações dos teores de metais pesados nos solos das regiões estudadas. Os VRQs, obtidos para os percentis 75 e 90, foram próximos aos estabelecidos para outros estados e em outras regiões do RJ. As amostras do G1 apresentaram os maiores teores naturais dos metais: Ba; Cr; Co; Ni, e Pb. Entretanto, para o G2 apresentou os teores mais elevados para: As; Cr, e Pb, e o G3 os menores teores para todos os metais, A origem desses elementos foi o material provindo de sedimentos do Terciário e Quaternário, associado a superfícies geomórficas da área.

Palavras-chave: Teores naturais de metais pesados. Qualidade do solo. Segurança.

4.2. ABSTRACT

In recent decades, the anthropocene period has been configured from the growth of anthropogenic sources of environmental pollution, generating and/or intensifying the contamination of the natural resource soil. In this context, there has been a growing attention about the safety of the soil, having as an instrument of prevention the "Guiding Values". In this sense, the present study aimed at establishing quality reference values for the following elements: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn, Mn, and Al, for the soils of the North and Northwest regions of the State of Rio de Janeiro. These regions are inserted in a diversity of lithological and pedological characteristics that, in turn, order, topographically, the use and coverage of the land. The methodological procedures were based on the use of a sample mesh of 97 points, collecting samples at two depths (0-20 cm and 20-40 cm), in areas of low or no environmental impact. For the laboratory analyses the 3051A method (USEPA) of opening the soil samples was used. Extracts were read by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES). The samples were separated into 3 groups, through group analysis. It was verified that the pH-C-Arg-FeT variables control the variations of heavy metal contents in the soils of the studied regions. The VRQs, obtained for the 75th and 90th percentiles, were close to those established for other states and other regions of RJ. The G1 samples presented the highest natural levels of metals: Ba; Cr; Co; Ni, and Pb. However, for G2 the highest contents were presented for: As; Cr, and Pb, and the G3 the smallest contents for all metals, The origin of these elements was the material coming from the Tertiary and Quaternary sediments, associated to geomorphic surfaces of the area.

Key words: Natural heavy metal contents. Soil quality. Safety.

4.3. INTRODUÇÃO

O conhecimento dos teores naturais de metais pesados em solos é essencial para a construção de um instrumento legal, que sirva de base para o monitoramento e remediação de áreas contaminadas. Dentre os valores orientadores têm-se os Valores de Referência de Qualidade (VRQ), que indicam a concentração natural de uma substância em solos que não tenham sido influenciados por ações antrópicas (CONAMA, 2009).

O Estado do Rio de Janeiro ainda não possui os VRQs para solos, sendo utilizados os valores determinados para outros estados brasileiros. Entretanto, já foi definido os VRQs para as regiões do Médio Paraíba (MATTOS et al. 2017) e Serrana (LIMA et al. 2018) do estado do Rio de Janeiro. Todavia, o uso de VRQs de outra localidade pode conduzir a erros nas avaliações, diante da heterogeneidade das condições geomorfoclimáticas.

As regiões do Norte e Noroeste representam aproximadamente 40 % do território do Estado do Rio de Janeiro, sendo uma das principais regiões produtoras do estado (CIDE, 2003). No entanto, a especulação imobiliária e as atividades agropecuárias, contribuem para o aumento nas taxas de produção de sedimentos por erosão dos solos, aparecimento de feições erosivas (voçorocas), extinção de rios, migração de nascentes e aumento quantitativo e qualitativo de poluentes, que atingem os cursos fluviais (MOURA, 2005). Diante disto, optou-se em estudar os teores naturais de metais pesados destas regiões, com a finalidade de fornecer subsídios para o entendimento da relação entre as características dos solos e a distribuição da concentração desses elementos. Uma vez que a proposição de VRQs próprios para estes solos representará uma importante ferramenta para auxiliar na identificação e gerenciamento mais adequado das áreas contaminadas e proporcionará uma avaliação da qualidade de forma mais precisa.

Para o estabelecimento dos VRQs de substâncias inorgânicas, a legislação brasileira preconiza o uso do percentil 75 ou 90 do universo amostral, sendo, previamente, retirados os valores anômalos (*outliers*) (CONAMA, 2009). No entanto, a determinação de VRQs a partir de critérios estatísticos simples, seja com base na média ou em percentis da distribuição de frequência dos dados, apresenta limitações. Segundo Paye et al. (2010), as principais limitações estão relacionadas à variabilidade dos atributos físicos e químicos dos solos, que são determinantes na distribuição dos metais pesados. Além disso, a retirada de valores considerados *outliers*, pode representar outro erro, visto que, podem ocorrer particularidades em uma área que poderão gerar valores naturais de metais pesados acima dos observados para as demais áreas em estudo. Sugerindo assim, investigações individuais mais aprofundadas a respeito da origem de tais valores (PRESTON et al. 2014).

O estabelecimento de faixas de concentração de referência, para grupos de solos mais homogêneos, tem sido realizado por meio de diferentes procedimentos estatísticos, com o objetivo de minimizar tal problema. Sendo os mais utilizados os métodos estatísticos multivariados, que possibilitam a interpretação simultânea de muitas variáveis (FADIGAS et al. 2010; PAYE et al. 2010, MATTOS et al. 2017 e LIMA et al. 2018).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estabelecer valores de referência de qualidade para os elementos; As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, e Al, em solos das regiões Norte e Noroeste do estado do Rio de Janeiro.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi dividida em 5 etapas que consistiram em: 1) Levantamento Bibliográfico; 2) Seleção, coleta e preparo dos solos; 3) Procedimentos laboratoriais; 4) Análises estatísticas; e 5) Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade. A Figura 23 apresenta um fluxograma dos procedimentos realizados.

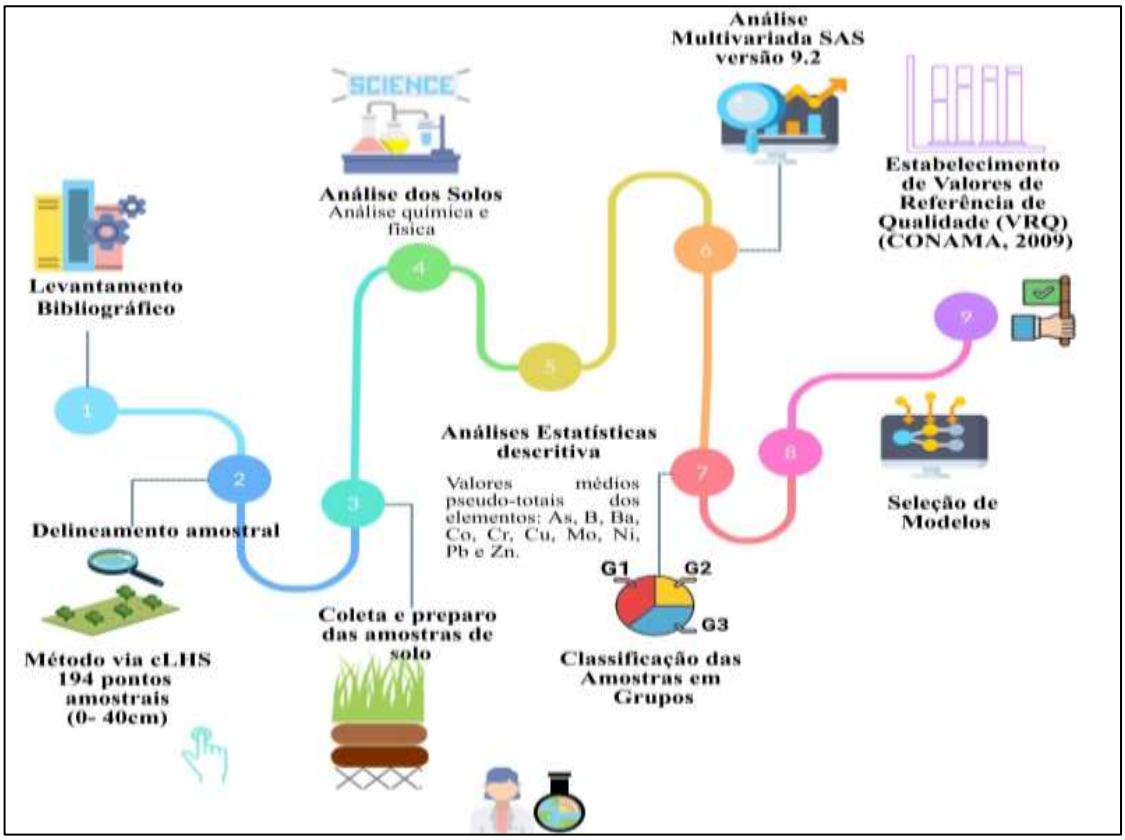

Figura 23. Fluxograma das etapas para o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade.

4.4.1. Levantamento bibliográfico

O levantamento bibliográfico foi embasado em pesquisas de artigos científicos, normas técnicas e livros que discuta a temática de Valores Orientadores de Solos, Qualidade e segurança de Solo, e outros temas relacionados. Além de, documentos cartográficos e processamento digital de imagens sobre a área de estudo.

4.4.2. Estabelecimento dos valores naturais ou de referência de qualidade para metais pesados

A execução de análises laboratoriais das amostras de solos, visando estabelecer VRQ por meio de técnicas de multivariada, consistiu em 4 etapas, que serão descritas a seguir.

a) Seleção, coleta e preparo dos solos

No total foram coletados 97 pontos em duas profundidades (0-20 e 20-40 cm), totalizando 194 amostras de solos das Regiões Norte e Noroeste – RJ, em áreas com baixo ou

sem atividade antrópica. Os pontos de coleta foram obtidos a partir de planos de informações de mapas temáticos de solos, geologia, uso e cobertura do solo do Estado do Rio de Janeiro, todos na escala 1:500.000, e mapa rodoviário com buffer de 200 m a fim de orientar as áreas de coletas e evitar interferência particulados emitidos por veículos. O conjunto de planos de informações foram processados no software ArcGIS 10.3. A metodologia para a seleção dos pontos de amostrais foi utilizado o software – *Conditioned Latin Hypercube System* (cLHS) (MCKAY et al. 2000; MINASNY e MCBRATNEY 2006).

Nos pontos de amostragem, foi coletado 2kg de material em cada ponto, em pequenas trincheiras, nas profundidades de 0-20 cm e 20- 40 cm, com auxílio de pá reta. Para evitar possíveis contaminações, coletaram-se, inicialmente, as amostras em profundidade e posteriormente as amostras superficiais.

As amostras de solos foram secas ao ar, utilizando papel branco e uma tela tipo filó para evitar contaminação. Após a secagem, foram destorroadas em almofariz de ágata, homogeneizadas e passadas em peneira de aço inox com malha de 10 mesh (aproximadamente 2 mm), para as análises físicas e químicas, e parte em peneira de 100 mesh para o procedimento da digestão do solo.

As análises químicas e físicas foram realizadas nas amostras coletadas e consistiram nas determinações de: carbono orgânico; pH em H_2O (1:2,5); cátions trocáveis; acidez potencial; soma de bases; capacidade de troca catiônica, e quantificação das frações granulométricas (frações areia, silte e argila) conforme métodos propostos por Donagemma et al. (2011). As amostras de solos (0,5g) foram submetidas à digestão através da metodologia da EPA 3051A, descrito em USEPA (2007). Os extratos foram analisados para os metais pesados (As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, e Al) por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

O controle de qualidade da análise foi realizado a partir de material certificado, sendo utilizado o SRM 2709 - *San Joaquin soil*, certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2003).

b) Análises estatísticas

A análise estatística descritiva dos teores dos metais pesados foi realizada no software Microsoft® Office Excel®. A determinação dos coeficientes de correlação de Pearson foi gerada no software computacional SAS (2010), considerando um nível de significância estatístico de 1% de probabilidade. Adotou-se procedimentos de análise estatística multivariada, diante do contexto de diversidade dos compartimentos ambientais da área de estudo, a fim de explicitar as correlações entre as variáveis e o banco de dados, utilizando-se a análise de agrupamento e a análise discriminante. Deste modo, os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 9.2 (SAS, 2010).

Na análise de agrupamento, foi utilizada como medida de similaridade a distância Euclidiana e o método Ward para a ligação das observações (SAS, 2010). Para tal, foi utilizado como variáveis de agrupamento, os valores médios pseudo-totais dos elementos: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, e Al. Para a seleção do número adequado de grupos, foi realizado à validação cruzada na análise discriminante, utilizando as mesmas variáveis discriminadoras utilizadas no agrupamento, assumindo igualdade da matriz de covariância e probabilidades de classificação iguais para os grupos.

Logo após a obtenção dos grupos formados, foram selecionadas as variáveis do solo que melhor os discriminassem, para tal, utilizou-se o procedimento *proc stepdisc* do programa estatístico SAS (2010), com os critérios de seleção *backward* e *stepwise* a 5% de probabilidade de entrada ou saída de variáveis do modelo. Posteriormente, foi verificada a estabilidade de cada conjunto de variáveis, selecionadas pelo procedimento *proc stepdisc*,

com base no coeficiente de variação das constantes multiplicadoras (β) do modelo discriminante e na taxa de erro pela Validação Cruzada. Após a definição das variáveis do solo, foram elaboradas as funções de classificação de cada grupo.

O VRQ de cada elemento foi estabelecido com base nos valores médios gerais, média de cada grupo e percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como sugerido pelo CONAMA (2009).

c) Geração de atributos morfométrico de terreno e mapas temáticos

O modelo digital de elevação hidrologicamente consistente (MDE-HC) com resolução espacial de 90 m, foi gerado a partir ArcGIS Desktop v. 10.3, via de interpolação com as ferramentas *Topo To Raster* e *Fill*, a partir de dados de domínio público do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em parceria com a Secretaria Estadual do Meio Ambiente (SEA), na escala de 1:25.000, com contornos com 10 m de equidistância, elevação de ponto cotados e drenagem.

O mapa temático de Geologia foi realizado com base na Carta Geológica de unidades litoestratigráficas (CPRM, 2019), que faz parte do mapeamento geológico do Estado do Rio de Janeiro, em escala de 1:400.000, sob a responsabilidade do Departamento de Recursos Minerais (DRM).

O mapa de classes de solos da área de estudo, teve como base cartográfica o Levantamento de nível de reconhecimento de baixa de Solos do estado do Rio de Janeiro, sob escala de 1: 250.000 (DE CARVALHO FILHO et al. 2003).

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Análise de correlação entre os teores de metais pesados e os atributos do solo

Na Tabela 4, são apresentados os resultados das análises de correlação linear de Pearson ($p \leq 0,05$) entre as variáveis teores de: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn; Al, e Fe e os atributos químicos e físicos do solo.

As correlações mais elevadas entre metais foram para: Ni e Co (0,79); Ni e Zn (0,77); Co e Mn (0,84), e Zn e Ni (0,77) (Tabela 4) demonstrando a mesma origem litogênica. De acordo com os estudos de Oliveira e Costa (2004); Horckmans et al. (2005); Campos (2010), a correlação elevada e positiva entre metais pesados, é um indicativo da composição mineralógica associada a características dos minerais primários, provenientes do mesmo material de origem. De acordo com Oliveira (1996), os metais pesados são indicativos do material de origem, podendo ser usados como marcadores para a separação e delimitação da área de influência destes.

De um modo geral, os metais pesados com maior associação entre si, foram Co, Cu, Ni e Zn, estando relacionado ao processo de especiação. A partir da influência no modo de ocorrência, disponibilidade química, física e biológica, mobilização e transporte dos metais em ambientes (AMARAL SOBRINHO et al. 2006).

Correlações mais elevadas e positivas entre o Mn e os metais: Cu; Co; Ba, e Zn, indica a elevada associação destes 4 metais com os óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Mn. Entretanto, o Pb apresentou alta afinidade com óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Al, e o Cr com os de Fe. A elevada relação com óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Mn, Al e Fe pode ser considerado como um indicativo do processo de formação de óxidos secundários com capacidade de adsorção na forma amorfa e posterior oclusão através da coprecipitação desses metais com os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos, conforme apontado nos estudos de Alleoni et al. (2005).

O As obteve uma correlação classificada como fraca com o Pb (0,12), e negativa com os elementos Ni, Cu, Co, Ba, Cr, Zn e Mn. Entretanto, obteve correlação significativa e positiva, porém baixa, com os atributos químicos: carbono orgânico (0,24); matéria orgânica (0,24), e acidez potencial (H+AL) (0,20), e com atributo físico argila, demonstrando que nesses solos a ocorrência desse elemento está associada, predominantemente, a presença de matéria orgânica e em menor magnitude com a fração argila (0,12). Conforme frisa Mc Bride (1994), o As é adsorvido fracamente na matéria orgânica e em argilominerais, e semelhante ao fósforo, é altamente adsorvido a óxidos, especialmente, em valor de pH baixo.

Para o elemento Pb, as maiores correlações foram entre os elementos Zn (0,49) e Al (0,48), indicando a relação com os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de alumínio, conforme discutido anteriormente.

O elemento Cu apresentou uma correlação moderada com Mn (0,56), Al (0,23), e Fe (0,38), destacando o mecanismo de adsorção específica (formação de complexos de esfera interna) e posterior oclusão através da coprecipitação, na presença de baixos teores de matéria orgânica, como esperado para solos intemperizados. Nesse sentido, Pedrozo e Lima (2001, p.47) comentam que, quando o teor de matéria orgânica é baixo, a presença de óxidos de ferro, manganês e de alumínio tornam-se importantes na coprecipitação de cobre com esses óxidos.

Em geral, os metais apresentaram correlação significativa com o pH com exceção dos metais Al e Pb visto que, o efeito do pH controla a adsorção e precipitação. Portanto, com o aumento do pH dos solos com cargas elétricas variáveis modifica a superfície de cargas dos colóides regulando a magnitude da adsorção nesses solos (CHAVES et al. 2005).

Os metais Ni, Cu, Ba Zn apresentaram uma correlação moderada entre si maior que 0,40, tendo como influenciadores os atributos pH, Ca, Mg, V% e argila em comum, indicando que, possivelmente, o comportamento destes elementos no solo é similar e apresentam a mesma origem geoquímica.

Estudos de Fadigas et al. (2006) e Mattos et al. (2017), verificaram associações semelhantes para esses elementos. Assim, destaca-se a importância do indicativo desses elementos nos valores naturais de metais pesados. Está assertiva é corroborada por Biondi (2011), ao afirmar que a presença de Mn, Al e Fe como constituintes principais de rochas faz com que tenham importância em estudos de geoquímica, inclusive influenciando, indiretamente, os teores de outros metais pesados.

A correlação entre os elementos Al e Fe (forte) e Fe e Mn (moderada) apresentou-se uma variação de (0,49 a 0,78), sinalizando o processo de afinidade com os minerais primários presentes no material de origem. De acordo com Alleoni et al. (2005), a correlação positiva entre os elementos, caracteriza à via de formação de óxidos secundários e alta capacidade de adsorção e posterior oclusão de metais.

Em relação aos atributos físicos, a fração areia apresentou correlação negativa com os elementos analisados com composição predominante de quartzos e feldspato. Os estudos de Lima (2015) e Matos (2016), constaram resultados similares. No entanto, a fração argila apresentou uma variação na correlação de fraca à moderada com os metais, obtendo os maiores valores com os elementos Al e Fe em função da sua composição mineralógica ser, essencialmente, oxídica.

Destaca-se a elevada correlação entre a fração silte para com os metais, posto que as frações mais finas associadas à dinâmica de metais. Como a maioria dos solos dessas duas regiões são muito intemperizados, com predomínio das ordens Latossolos e Argissolos, parte do silte poderá estar associado a uma fração argila oxídica floculada e, que não foi dispersa pelo método de separação das frações granulométricas.

Tabela 4. Matriz de correlação de Pearson, entre os metais pesados e atributos de solo.

	As	Pb	Cd	Ni	Cu	Co	Ba	Cr	Zn	Mn	Al	Fe	pH	P	K	Ca	Mg	Al³	H..Al	C	MO	SB	T	Areia	Silte	Argila
As	1,00	0,12	0,19	-0,25	-0,18	-0,32	-0,19	-0,05	-0,19	-0,27	0,04	0,11	0,05	0,10	-0,01	0,01	0,05	0,21	0,20	0,24	0,24	0,06	0,15	-0,04	-0,10	0,12
Pb	0,12	1,00	0,14	0,30	0,19	0,26	0,39	0,17	0,48	0,12	0,48	0,30	-0,01	0,05	0,15	-0,02	0,06	0,24	0,25	0,17	0,17	0,01	0,12	-0,36	0,42	0,21
Cd	0,19	0,14	1,00	-0,01	0,00	0,09	0,16	-0,19	0,13	0,16	-0,17	-0,02	0,13	0,10	-0,02	-0,03	-0,09	-0,13	0,06	0,12	0,12	-0,07	-0,04	0,05	-0,03	-0,06
Ni	-0,25	0,30	-0,01	1,00	0,73	0,79	0,65	0,61	0,77	0,63	0,37	0,35	0,18	-0,04	0,22	0,14	0,18	0,00	0,07	0,11	0,11	0,12	0,15	-0,31	0,40	0,18
Cu	-0,18	0,19	0,00	0,73	1,00	0,69	0,43	0,38	0,66	0,56	0,23	0,38	0,14	-0,01	0,14	0,07	0,07	-0,02	0,08	0,06	0,06	0,05	0,09	-0,25	0,33	0,15
Co	-0,32	0,26	0,09	0,79	0,69	1,00	0,69	0,33	0,72	0,84	0,09	0,32	0,32	-0,10	0,21	0,14	0,18	-0,22	-0,12	-0,02	-0,01	0,12	0,06	-0,19	0,39	0,03
Ba	-0,19	0,39	0,16	0,65	0,43	0,69	1,00	0,18	0,65	0,55	0,12	0,14	0,16	-0,01	0,15	0,19	0,25	-0,03	0,15	0,27	0,27	0,18	0,24	-0,25	0,42	0,10
Cr	-0,05	0,17	-0,19	0,61	0,38	0,33	0,18	1,00	0,37	0,26	0,49	0,61	0,02	-0,16	0,14	0,01	0,08	0,07	0,00	0,07	0,07	0,03	0,03	-0,47	0,31	0,44
Zn	-0,19	0,48	0,13	0,77	0,66	0,72	0,65	0,37	1,00	0,61	0,33	0,38	0,20	0,07	0,30	0,14	0,20	0,01	0,06	0,05	0,05	0,14	0,16	-0,35	0,56	0,14
Mn	-0,27	0,12	0,16	0,63	0,56	0,84	0,55	0,26	0,61	1,00	-0,04	0,31	0,34	-0,05	0,17	0,09	0,08	-0,34	-0,20	-0,08	-0,08	0,06	-0,04	-0,07	0,27	-0,05
Al	0,04	0,48	-0,17	0,37	0,23	0,09	0,12	0,49	0,33	-0,04	1,00	0,58	-0,17	-0,15	0,07	-0,14	-0,06	0,28	0,31	0,17	0,17	-0,14	0,02	-0,54	0,31	0,54
Fe	0,11	0,30	-0,02	0,35	0,38	0,32	0,14	0,61	0,38	0,31	0,58	1,00	0,02	-0,28	0,12	-0,08	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01	-0,06	-0,04	-0,69	0,38	0,68
pH	0,05	-0,01	0,13	0,18	0,14	0,32	0,16	0,02	0,20	0,34	-0,17	0,02	1,00	0,03	0,16	0,46	0,35	-0,63	-0,50	-0,22	-0,21	0,45	0,19	0,13	0,05	-0,19
P	0,10	0,05	0,10	-0,04	-0,01	-0,10	-0,01	-0,16	0,07	-0,05	-0,15	-0,28	0,03	1,00	0,00	0,02	-0,02	0,04	0,04	0,00	0,01	0,02	0,04	0,30	-0,13	-0,31
K	-0,01	0,15	-0,02	0,22	0,14	0,21	0,15	0,14	0,30	0,17	0,07	0,12	0,16	0,00	1,00	0,27	0,44	-0,02	0,06	0,14	0,14	0,36	0,37	-0,19	0,30	0,05
Ca	0,01	-0,02	-0,03	0,14	0,07	0,14	0,19	0,01	0,14	0,09	-0,14	-0,08	0,46	0,02	0,27	1,00	0,55	-0,20	-0,15	0,06	0,06	0,87	0,76	-0,04	0,27	-0,10
Mg	0,05	0,06	-0,09	0,18	0,07	0,18	0,25	0,08	0,20	0,08	-0,06	0,03	0,35	-0,02	0,44	0,55	1,00	-0,14	-0,06	0,16	0,16	0,86	0,79	-0,26	0,52	0,05
Al³	0,21	0,24	-0,13	0,00	-0,02	-0,22	-0,03	0,07	0,01	-0,34	0,28	0,01	-0,63	0,04	-0,02	-0,20	-0,14	1,00	0,64	0,23	0,23	-0,18	0,13	-0,24	0,12	0,24
H+AL	0,20	0,25	0,06	0,07	0,08	-0,12	0,15	0,00	0,06	-0,20	0,31	0,04	-0,50	0,04	0,06	-0,15	-0,06	0,64	1,00	0,68	0,68	-0,14	0,34	-0,32	0,25	0,29
C	0,24	0,17	0,12	0,11	0,06	-0,02	0,27	0,07	0,05	-0,08	0,17	0,01	-0,22	0,00	0,14	0,06	0,16	0,23	0,68	1,00	1,00	0,07	0,39	-0,28	0,28	0,23
MO	0,24	0,17	0,12	0,11	0,06	-0,01	0,27	0,07	0,05	-0,08	0,17	0,01	-0,21	0,01	0,14	0,06	0,16	0,23	0,68	1,00	1,00	0,07	0,39	-0,27	0,27	0,23
SB	0,06	0,01	-0,07	0,12	0,05	0,12	0,18	0,03	0,14	0,06	-0,14	-0,06	0,45	0,02	0,36	0,87	0,86	-0,18	-0,14	0,07	0,07	1,00	0,88	-0,11	0,41	-0,08
T	0,15	0,12	-0,04	0,15	0,09	0,06	0,24	0,03	0,16	-0,04	0,02	-0,04	0,19	0,04	0,37	0,76	0,79	0,13	0,34	0,39	0,39	0,88	1,00	-0,26	0,51	0,06
Areia	-0,04	-0,36	0,05	-0,31	-0,25	-0,19	-0,25	-0,47	-0,35	-0,07	-0,54	-0,69	0,13	0,30	-0,19	-0,04	-0,26	-0,24	-0,32	-0,28	-0,27	-0,11	-0,26	1,00	-0,69	-0,89
Silte	-0,10	0,42	-0,03	0,40	0,33	0,39	0,42	0,31	0,56	0,27	0,31	0,38	0,05	-0,13	0,30	0,27	0,52	0,12	0,25	0,28	0,27	0,41	0,51	-0,69	1,00	0,32
Argila	0,12	0,21	-0,06	0,18	0,15	0,03	0,10	0,44	0,14	-0,05	0,54	0,68	-0,19	-0,31	0,05	-0,10	0,05	0,24	0,29	0,23	0,23	-0,08	0,06	-0,89	0,32	1,00

4.5.2. Classificação das amostras em grupos

Com o propósito de mensurar grupos de amostras com características semelhantes, foi gerada análise de Cluster. Essa técnica tem por objetivo classificar por associação um item ou mais em grupos categóricos, agrupando amostras por grau de semelhança ou modelos probabilísticos. Conforme frisa Corrêa et al. (2003), ela visa detectar a existência de diferentes grupos dentro de um determinado conjunto de dados e, em caso de sua existência, determinar quais são eles.

Para o agrupamento (análise de Cluster) (Figura 24), foram selecionados os metais pesados: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, e Al, a partir dos teores pseudototais (valores médios da triplicata) de um banco de dados com 194 amostras. Nesse sentido, para caracterização e formação de grupos, foi adotado o critério de coeficiente de distância no dendrograma, para mensurar a similaridade entre as amostras. Atendendo a distância de ligação de 0,024, foi identificado a formação de três grupos de amostras. Milligan e Cooper (1985) ressaltam que, os pontos de ligações representam até 1,25 vezes o valor do desvio padrão de distância, com base nisso sugere-se a mensuração de até 10 grupos.

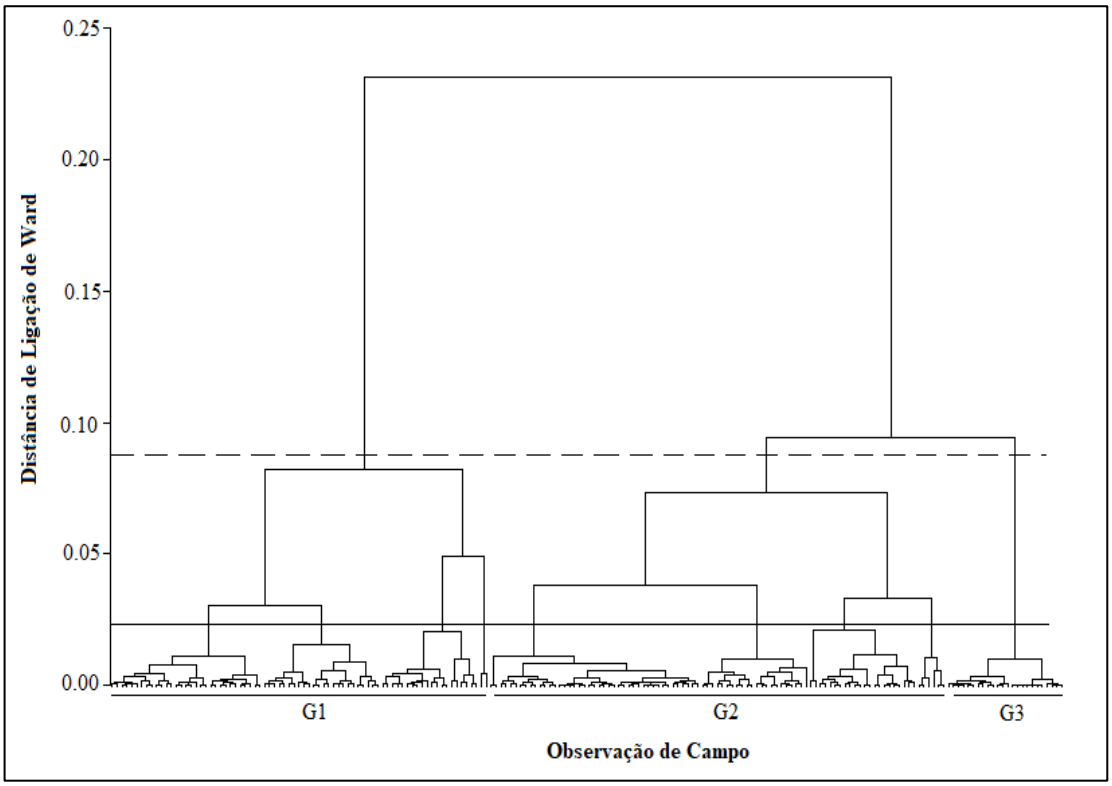

Figura 24. Cluster obtido pela Análise de Agrupamento.

Conforme ilustrado na figura acima, o valor de 0,09 na delimitação visual no dendrograma, permitiu avaliar a distribuição das amostras de solos nos três grupos. O resultado obtido foi submetido à análise de Validação Cruzada na Análise Discriminante (AD) (Tabela 5), a fim de averiguar a taxa de erro geral das distribuições das amostras nos grupos. Constatou-se que a formação de três grupos foi adequada, conforme pode ser verificada pela menor taxa de erro (5,90%). Assim, foram consolidados 3 grupos: no G1 com 77 observações; no G2 93 observações, e no G3 com 25 observações, do total de 194 amostras.

Ressalta-se que a análise discriminante, tem a função de assegurar a qualidade e precisão de acerto na formação e classificação das amostras inseridas nos grupos.

Tabela 5. Validação cruzada na Análise Discriminante dos grupos formados pela Análise de Agrupamento com o método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo									Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2	77	117	–	–	–	–	–	–	–	8,19%
3	77	93	24	–	–	–	–	–	–	**5,90%**
4	55	22	93	24	–	–	–	–	–	6,46%
5	55	22	65	28	24	–	–	–	–	6,23%
6	55	20	2	65	28	24	–	–	–	6,34%
7	55	20	2	43	22	28	24	–	–	7,51%
8	55	20	2	43	22	22	6	24	–	8,27%
9	31	24	20	2	43	22	22	6	24	10,56%

Para a caracterização dos grupos formados, os dados foram padronizados (média igual a 0 e variância +-1), para cada grupo, composto pelos teores de metais pesados e atributos químicos e físicos do solo (Figura 25). Nas Tabelas 11 e 12 (Anexos C e D, respectivamente), são exibidos os parâmetros de estatística descritivas dos grupos, tais como: média, mediana, desvio padrão, valores máximos e mínimos.

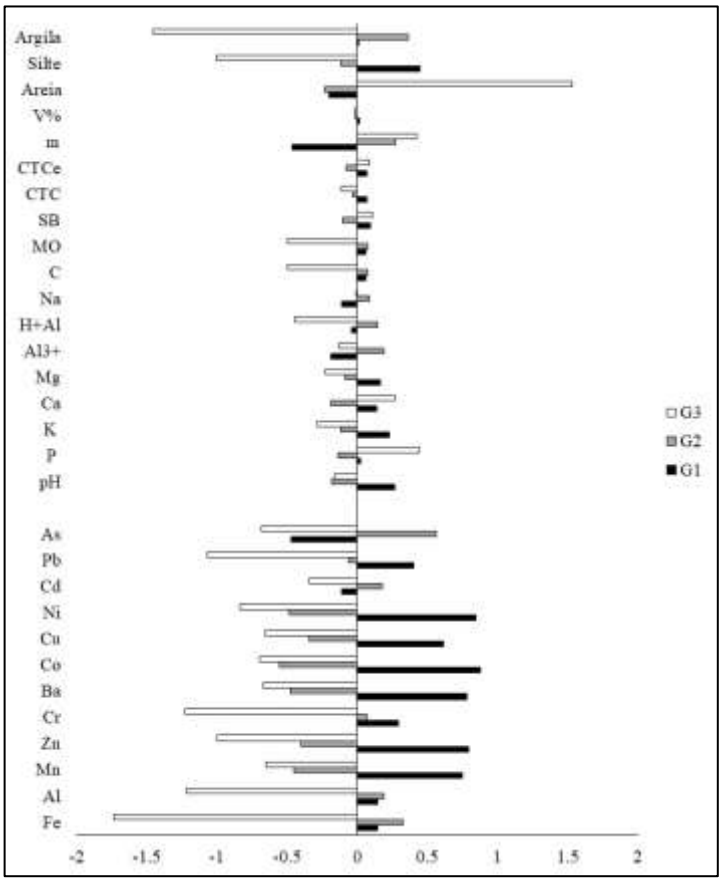

Figura 25. Médias padronizadas dos Grupos.

O grupo 1 (G1) contém 77 amostras, e apresentou os teores pseudototais mais elevados para os metais pesados Co, Ba, Cr, Zn, Ni e Pb demonstrando uma influência positiva, principalmente, dos atributos Mn, silte e pH. Conforme discutido, anteriormente, nas correlações de Pearson, há, possivelmente, uma estreita relação entre os metais Co, Ba, Cr, Zn e Pb com Mn e pH, sugerindo uma coprecipitação desses metais com os óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Mn favorecido pela valores mais elevados de pH observados nas amostras do G1 presentes na fração granulométrica silte. Esses resultados demonstram que os solos das 2 regiões com teores mais elevados de Mn, pH e silte apresentarão valores naturais desses metais mais elevados em relação aos outros dois grupos.

No grupo 2 (G2), com 93 amostras, observou-se os maiores teores pseudototais de As e Cd, e teores mais elevados de Al, Fe e Argila (Figura 24). Verifica-se também que as amostras desse grupo estão distribuídas, espacialmente, em áreas de ocorrência das ordens de Argissolos, Latossolos e Gleissolos (Figura 27), por conseguinte explica os teores mais elevados da fração argila. Esses resultados indicam que os valores naturais mais elevados de As e Cd nos solos das regiões Norte e Noroeste do RJ estão associados à presença dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe e Al presentes na fração argila.

O grupo 3 (G3), com 24 amostras, é caracterizado pelos menores teores de Co, Ba, Cr, Zn, Pb, As, Ni e Cd. Os menores teores naturais desses 8 metais estão associados aos baixos teores de Mn, Fe e Al e aos baixos teores dos atributos físicos de silte e argila e alto de areia. Os baixos teores de Mn, Fe e Al presentes nas frações silte e argila ratificam a importância dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Mn para a presença Co, Ba, Cr, Zn, Ni e Pb na fração silte e dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe e Al para os teores de As e Cd.

Este grupo apresenta a predominância das ordens de solos de Espodossolo e Neossolo por estar distribuído, espacialmente, sobre material de origem de sedimentos quaternários. Nos estudos de Fadigas (2002) também se constatou à predominância de amostras do horizonte A, as quais variam entre as classes texturais areia franca e franco-arenosa, com menores concentrações para todos os metais, possivelmente pela predominância de solos originários de sedimentos Terciários e Quaternários, ratificando a relevante importância da presença das frações argila e silte, e da sua composição mineralógica.

4.5.3. Seleção de modelos classificatórios

Para avaliar os atributos que mais influenciaram na variação dos grupos formados, os dados foram submetidos a análise discriminante, e foram adotados os critérios de seleção backward e stepwise (Tabela 6), a partir da função proc stepdisc do software SAS (2010), nas 194 amostras (0-20 cm e 20-40 cm) do grupo de treinamento.

Tabela 6. Variáveis do solo a partir do procedimento proc stepdisc (backward e stepwise).

Aleatório	Stepwise	Backward
1	pH-Ca-C-FeT	pH-Ca-C-FeT
2	K-Arg-FeT	K-Arg-FeT
3	Al3+-C-FeT	pH-C-FeT
4	pH-Arg-FeT	pH-Ca-CTC-Arg-FeT
5	Ca-CTC-FeT	Ca-CTC-FeT
6	pH-C-Arg-FeT	pH-Ca-C-CTC-FeT
7	Ca-CTC-FeT	Ca-CTC-FeT

Continua...

Continuação da **Tabela 6.**

Aleatório	Stepwise	Backward
8	pH-C-FeT	Ca-CTC-FeT
9	pH-Ca-C-Arg-FeT	pH-Ca-C-Arg-FeT
10	pH-C-FeT	pH-Ca-C-CTC-Arg-FeT

Nesse sentido, verificou-se a seleção de 10 modelos (Tabela 6), sendo o com maior predominância do conjunto Ca-CTC-FeT apresentado por cinco observações, seguido do conjunto pH-C-FeT por três observações. Posteriormente, foi analisado as características dos modelos discriminantes (Tabela 7).

Tabela 7. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo.

Modelo	n*	Coeficiente de Variação (%) **							Taxa de Erro Geral (%)
		β0	β1	β2	β3	β4	β5	β6	
Ca-CTC-FeT	5	13	165	14	8	–	–	–	25
pH-C-FeT	3	10	9	40	15	–	–	–	25
K-Arg-FeT	2	9	23	15	10	–	–	–	27
Al3+-C-FeT	1	14	245	40	15	–	–	–	25
pH-Arg-FeT	1	8	8	11	28	–	–	–	25
pH-Ca-C-FeT	2	14	13	48	39	19	–	–	24
pH-C-Arg-FeT	1	10	9	45	17	37	–	–	23
pH-Ca-C-Arg-FeT	2	14	14	48	43	18	32	–	23
pH-Ca-CTC-Arg-FeT	1	16	17	56	39	13	31	–	23
pH-Ca-C-CTC-FeT	1	17	17	59	50	50	20	–	24
pH-Ca-C-CTC-Arg-FeT	1	17	18	60	55	54	17	54	25

*Número de vezes que o conjunto de variáveis foi selecionado para compor o modelo a partir do STEPDISC.
**coeficientes de variação sublinhados e em negrito excedem o valor permitido (< 50%).

Para a seleção do modelo mais adequado (Tabela 7), verificou-se os resultados da estabilidade das variáveis. Assim, foram analisados os critérios e parâmetros de coeficiente de variação (CV%) das constantes multiplicadoras (β), para os modelos discriminantes. Na obtenção do coeficiente de variação, foram utilizados os valores estatísticos a partir da média e desvio padrão, proveniente das constantes multiplicadoras, das 193 amostras de treinamento.

A partir da avaliação das constantes (β), verificou-se que o modelo pH-C-Arg-FeT, apresentou menor taxa de erro de classificação para compor as funções discriminantes, obtendo a taxa de erro geral de 23%, sendo esse modelo escolhido para compor as funções discriminantes. Os modelos pH-Ca-C-Arg-FeT e pH-Ca-CTC-Arg-FeT também obtiveram CV (%) de 23, semelhante ao modelo escolhido, porém apresentam maior constantes multiplicadores (β) para as variáveis. Considerando o modelo pH-C-Arg-FeT mais adequado, por apresentar menor (β) e por ser o modelo mais simples.

Posteriormente, a partir da seleção das variáveis (pH, C, Arg, FeT) para o modelo, foi gerado a classificação para os três grupos (Tabela 8), a partir do método de análise discriminante, portanto gerando uma função para cada grupo, com intuito de alocação das amostras dentro de cada grupo.

Tabela 8. Funções discriminantes de classificação para alocação de novas amostras nos grupos previamente formados.

Grupo	Função Discriminante
1	-55,486446 + 15,948471*pH + 5,816433*C + 0,024391*Arg + 0,000218*FeT
2	-52,965468 + 15,375125*pH + 5,54775*C + 0,026416*Arg + 0,000227*FeT
3	-41,212036 + 14,561439*pH + 4,284203*C + 0,019445*Arg – 0,000033*FeT

Portanto, a classificação foi definida a partir do critério do maior valor gerado nas funções discriminantes (SAS, 2010). Nesse sentido, os coeficientes multiplicadores das variáveis foram estabelecidos a partir do critério da média dos coeficientes gerados, por meio dos 10 submodelos.

A variável Fe aumenta no G1, seguido do comportamento decrescente do C, Arg e pH no G2 e G3. Destacando a influência da variável C e pH no G1 e G2. Ressalta-se no G3 a influência da variável pH e C, dentre os grupos apresentando com menores valores.

4.5.4. Estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ)

A Tabela 9 apresenta as médias gerais e os valores dos percentis 75 e 90 dos teores dos elementos: As; Pb; Cd; Ni; Cu; Co; Ba; Cr; Zn; Mn, e Al para os três grupos classificados do conjunto amostral (G1, G2 e G3).

Deste modo, foi adotado como critério o percentil de 75. Conforme definido pela resolução Conama 420/2009 (2009), o VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou 90 do universo amostras, removidas as outliers. Sendo assim, considerado uma faixa mais restritiva, estatisticamente, no monitoramento ambiental e efeito na saúde humana, certificando um diagnóstico com máxima precisão.

Os autores Fadigas et al. (2006); Alleoni (2012); Lima (2016); Matos et al. (2016), Lima et al. (2018) adotaram o método em seus estudos a partir do percentil 75, com intuito de realizar uma avaliação nos ambientes mais restritiva, porém denotam o cenário de monitoramento mais permissivo sob percentil 90.

Tabela 9. Teores naturas de metais pesados (mg kg^{-1}) nos solos das regiões Norte e Noroeste, RJ. Médias gerais, percentis 75 e 90 do universo amostral do conjunto total de amostras e na separação dos três grupos.

Metais	Total			G1			G2			G3		
	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90
Al	35918	46471	59724	38477	47344	56150	39273	51528	65935	14705	22774	37443
As	2,9	3,7	6,5	1,4	1,8	2,6	4,7	6,0	8,6	0,7	0,9	1,6
Ba	85,1	125,9	191,3	151,5	186,4	250,8	44,7	50,7	107,2	28,3	36,3	64,2
Cd	0,08	0,11	0,24	0,07	0,10	0,15	0,10	0,12	0,31	0,05	0,10	0,11
Co	8,5	13,0	20,7	16,7	20,9	28,8	3,4	4,6	7,66	2,0	2,9	5,2
Cr	43,7	56,9	70,7	50,7	58,1	71,0	45,4	57,8	72,7	14,7	20,0	26,2
Cu	14,9	19,7	30,4	26,0	30,5	37,0	8,7	13,0	14,8	3,1	3,6	6,3
Fe	26258	33763	39183	28001	32325	37123	30123	37036	42981	5688	8952	12643

Continua...

Continuação da **Tabela 9.**

Metais	Total			G1			G2			G3		
	Média	**P75**	**P90**	**Média**	**P75**	**P90**	**Média**	**P75**	**P90**	**Média**	**P75**	**P90**
Mn	254,7	370,1	699,3	494,2	703,1	969,1	109,9	137,5	225,8	47,5	44,5	126,4
Ni	13,9	20,3	30,1	23,2	30,1	34,2	8,6	10,6	17,4	4,7	7,9	10,8
Pb	17,3	21,7	29,4	20,8	23,9	30,7	16,8	21,0	29,6	8,0	9,5	13,1
Zn	28,1	38,2	53,0	42,0	48,6	62,7	21,1	23,2	29,0	10,6	14,5	18,1

No conjunto total de dados, as concentrações médias detectaram variações significativas nos teores dos elementos Ba, Co, Cr e Cu, que podem ser observados na Tabela 9, e em síntese comparativa de literatura na Tabela 10. Os elementos de As (2,9, mg kg^{-1}), Ba (85,1, mg kg^{-1}), Cr (43,7, mg kg^{-1}) e Pb (17,3, mg kg^{-1}) apresentaram médias gerais de valores naturais mais elevados aos observados para o Estado de São Paulo (CETESB, 2016). Nesse sentido, constata-se que o elemento Ba apresentou uma variação, das médias, entre os 3 grupos de 28,3 a 151.5 (mg kg^{-1}). Obtendo-se teor médio superior no G1 de 151,5 (mg kg^{-1}), quando comparado com os da CETESB (2016) e COPAM (2011). No entanto, os grupos G2 44,7 (mg kg^{-1}) e G3 28,3 (mg kg^{-1}), apresentaram valores aproximado ao determinado no estudo de Lima et al. (2018) de 40,0 (mg kg^{-1}).

Comparando os dados do elemento Ba na literatura internacional verifica-se que os grupos G1, G2 e G3, para o percentil 75%, considerando que seria o adotado nas duas regiões, por ser mais restritivo, apresentaram teores superiores aos da Holanda (9 mg kg^{-1}) e EUA (37 mg kg^{-1}), ressaltando a influência litológica existente entre áreas dessemelhantes. Já o As, apresentou uma variação entre 0,9 a 6,0 (mg kg^{-1}) entre os 3 grupos, e em média 2,9. Obtendo-se no G2 a concentração de 6,0 (mg kg^{-1}), duas vezes o valor adotado de 3,5 de acordo com CETESB (2016) (Tabela 9), o teor de metais pesados naturais é alto. Enquanto, os grupos G1 apresentou 1,8 (mg kg^{-1}) e G3 0,9 (mg kg^{-1}), abaixo do VRQ para solos do estado de São Paulo (CESTESB, 2016).

O teor para o Cd apresentou uma variação entre 0,10 a 0,12 (mg kg^{-1}) entre os 3 grupos para o percentil 75%, e em média 0,08. Portanto, abaixo do valor estabelecido de < 0,5 (mg kg^{-1}) da CETESB (2016). Resultados similares foram encontrados no estudo de Mattos et. al (2016) para a região do médio Paraíba do estado do Rio de Janeiro, e em áreas adjacentes a região Serrana do Rio de Janeiro obteve uma variação no percentil 75 de 0,04-0,27 (mg kg^{-1}) (LIMA et. al (2018).

O elemento Pb obteve uma média geral de 17,3 com uma variação de 9,5 a 23,9 (mg kg^{-1}) entre os 3 grupos considerando um percentil de 75%, apresentando valores naturais nos grupos G1 (23,9 mg kg^{-1}) e G2 (21,0 mg kg^{-1}), superiores aos adotados pela CESTEB (2016) e COPAM (2011), e próximo ao valor de 29,0 mg kg^{-1}, estabelecido por Lima et al. (2018). Entretanto, o G3 apresentou esteve abaixo (9,5 mg kg^{-1}), em relação ao G1 e G2.

Em comparação com os valores adotados nos EUA (CHEN et al. 1991) verificaram-se que todos os grupos apresentaram valores naturais superiores aos estabelecidos para EUA de 1,6 (mg kg^{-1}). A baixa variabilidade do teor nos grupos de Pb, pode estar correlacionada com a litologia, visto que os solos predominantes nas amostras que compõem os grupos G1 e G2 são Gnaisses. Os estudos de Biondi (2011) e Lima et al. (2018), também apontam essa correlação proveniente da composição mineralógica com presença de feldspatos.

O Cr obteve uma variação de 20,0 a 58,1 (mg kg^{-1}) entre os 3 grupos para o percentil 75%, sendo o valor natural para os grupos G1 58,1 (mg kg^{-1}) e G2 57,8 (mg kg^{-1}), superiores aos adotados para solos do estado de São Paulo, com exceção o G3. Os solos pertencentes as amostras que compõem o grupo G3, podem estar associadas as classes de solos, Gleissolo e Espodossolo, com valores mais elevados de matéria orgânica.

O Zn obteve uma variação de 14,5 a 48,6 (mg kg-¹) entre os 3 grupos para o percentil 75%, sendo inferiores aos valores adotados pela CETESB (2016). Em comparação com o COPAM (2011) o G1 48,6 (mg kg-¹), está acima do valor estabelecido. Segundo a legislação holandesa o valor adotado para Zn de 16 (mg kg-¹) (VODYANITSKII, 2016), sendo inferior ao observados para os grupos G2 e G3. O estudo de Fadigas (2006), aponta para resultados próximos no G3 de 42 (mg kg-¹).

Para o elemento Cobre, verificou-se uma variação de teores de 3,6 a 30,5 (mg kg-¹) entre os 3 grupos para o percentil 75%, próximos aos estabelecidos pela COPAM (2011) e CETESB (2016). Os valores sugeridos por Chen et al. (1991) para China de 5,7 (mg kg-¹), é inferior ao observado para os três grupos de solos para as regiões Norte e Noroeste do RJ.

O Ni apresentou variação significativa de 7,9 a 30,1 (mg kg-¹) entre os 3 grupos para o percentil 75%, sendo o valor observado para o G1 superior ao adotado pela CETESB (2016). Entretanto, para os grupos G2 (10,6) e G3 (7,9) os valores estiveram abaixo.

O valor natural de Co para o G1 de 20,9 (mg kg-¹) para o percentil 75%, é superior aos estabelecidos pela CETESB (2016) e COPAM (2011), contudo para os grupos G2 e G3 estão abaixo do valor adotado. Observa-se que para valores orientadores mais conservadores/ restritivos, como China (5,1 mg kg-¹) e Holanda (2,6 mg kg-¹) (Tabela 10).

Tabela 10. Síntese de concentrações de valores de referência de qualidade para metais pesados adotados para regiões do Estado do Rio de Janeiro, Estados brasileiros e países.

Áreas de estudo	**Norte e Noroeste Fluminense 75%**	**Região Serrana (RJ) 75%**	**Médio Paraíba (RJ) 75%**	**SP**	**MG**	**AM**	**China**	**EUA**	**Holanda**
Autores / **Metais pesados**		Lima et al. (2018)	Mattos et al. (2017)	CETESB (2016)	COPAM (2011)	Fernandes et al. (2018)	Chen et al. (1991)	Chen et al. (1991)	Vodyanitskii (2016)
As	2,9	-	-	3,5	8	-	15,5	16	4,5
Pb	17,3	15	29	17	19,5	4,5	-	1,6	55
Cd	0,08	-	0,04	<0,5	<0,4	0,3	17,7	13	0,76
Ni	13,9	7	17	13	21,5	1,5	5,1	17	2,6
Cu	14,9	10	18	35	49	9,6	5,7	20	3,5
Co	8,5	6	11	13	6,0	-	-	-	2,4
Ba	85,1	40	-	75	93	17,9	55,8	37	9,0
Cr	43,7	52	43	40	75	16,4	33,7	48	3,8
Zn	28,1	31	51	60	46,5	7,6	404,8	-	16
Mn	254,7	-	454	-	-	103	-	-	-
Al	35918	-	59,23	-	-	5,0	-	-	-
Fe	26258	-	38,18	-	-	6,4	-	-	-

De um modo geral, os valores estabelecidos para VRQs para os percentis 75 e 90 apresentaram uma significativa variação para os metais pesados Cd, Ni, Cu, Co, Ba, Cr e Mn.

Nesse sentido, destaca-se a necessidade de estabelecimento de valores orientadores por regiões no estado do Rio de Janeiro, em função da heterogeneidade litológica, exibida via os estudos de Mattos et al. (2017) e Lima et al. (2018) que, demostram, de forma muito clara, a variabilidade entre as regiões Serrana e do Médio Paraíba, em comparação com as regiões do Norte e Noroeste Fluminense. Os elementos Cd, Cu, Ni e Pb no percentil 75, possuem valores aproximados. Em contraposto os elementos Ba, Co e Zn apresentam uma maior discrepância, assim sendo, fundamental mesmo dentro do estado com características ambientais tão heterogêneas determinar os valores de referência de qualidade para metais pesados de forma regional e por grupos de semelhança, visto que em uma totalidade para o estado seria errôneo, mediante as dessemelhanças entre as regiões.

No estudo por Fernandes et al. (2018) indicaram que, os valores elevados no percentil 90, está associado com a variabilidade natural do solo. Ao contrapor com a literatura internacional, obtivemos valores próximos para os elementos Cr, Cu e Ni ao estabelecidos para China e EUA.

4.5.5. Análise de distribuição espacial de grupos amostrais

A fim de concatenar as relações do agrupamento de amostras de solos em cada grupo, avaliou-se a correlação da distribuição espacial dos grupos com os mapas temáticos de material de origem, hipsometria e mapa de classes de solos.

Visto que, conforme apontado por Biondi (2011); Santos e Alleoni, (2013) e Lima et al. (2018), os grupos de amostras têm influência dos aspectos fisiográficos e, por conseguinte nos fatores de formação do solo.

Sendo assim, foi necessária a determinação de valores de referência de acordo com as características ambientais de cada Estado, levando em consideração os planos de informação de diversidade geológica, pedológica e geomorfológica (Figuras 25, 26 e 27).

De acordo com Chagas (2006), a distribuição dos solos na paisagem em áreas de relevo movimentado reflete a influência de vários fatores de formação. A topografia, por modificar o fluxo de água e os processos de redistribuição de material no terreno, controla sobremaneira esta distribuição. Nesse sentido, considera-se o atributo de elevação de grande influência na correlação das dessemelhantes distribuições de classes de solos. A diferença entre solos é produto da combinação da topografia associada a condições microclimáticas, associado a processos geológicos superficiais influenciam na pedogênese (BIRKELAND, 1984).

Deste modo, utilizou-se correlações a partir de superfícies geomórficas para compreender a dinâmica da paisagem e a variabilidade dos atributos químicos e físicos do solo, se faz necessário visto a influência dos condicionantes ambientais. Assim, com intuito de avaliar a influência da diversidade litológica associada à topografia, sobre a distribuição das ordens de solos e a determinação dos atributos físicos e químicos dos grupos de amostras de solos. Destaca-se que a distribuição espacial dos grupos amostrais G1, G2 e G3 está intrinsecamente associada às características fisiográficas de litologia, elevação e pedogênese (Figuras 26, 27 e 28).

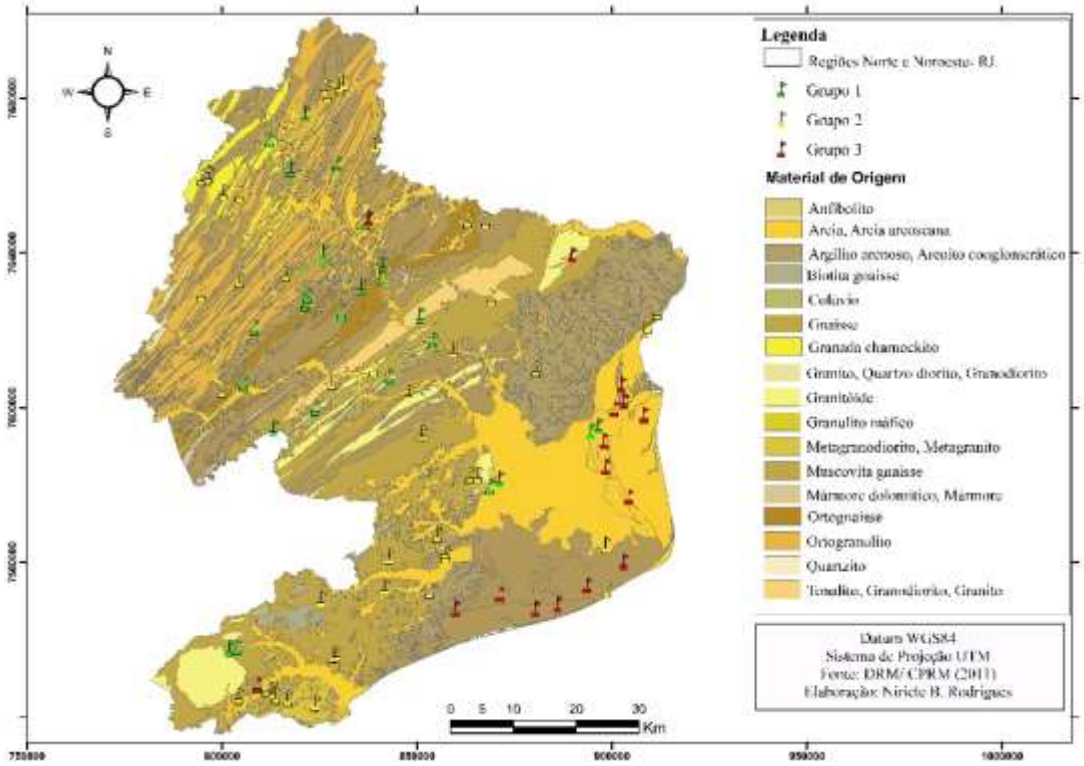

Figura 26. Mapa temático de Litologia com a distribuição espacial dos grupos (G1, G2, G3).

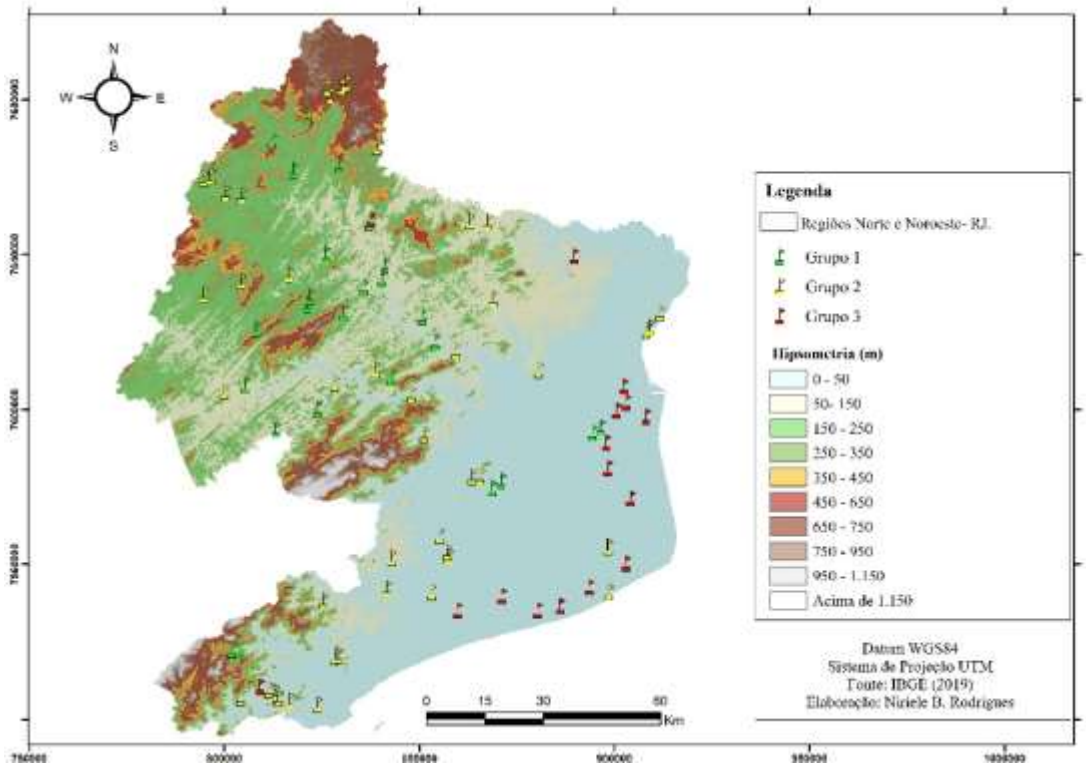

Figura 27. Mapa temático de Hipsometria com a distribuição espacial dos grupos (G1, G2, G3).

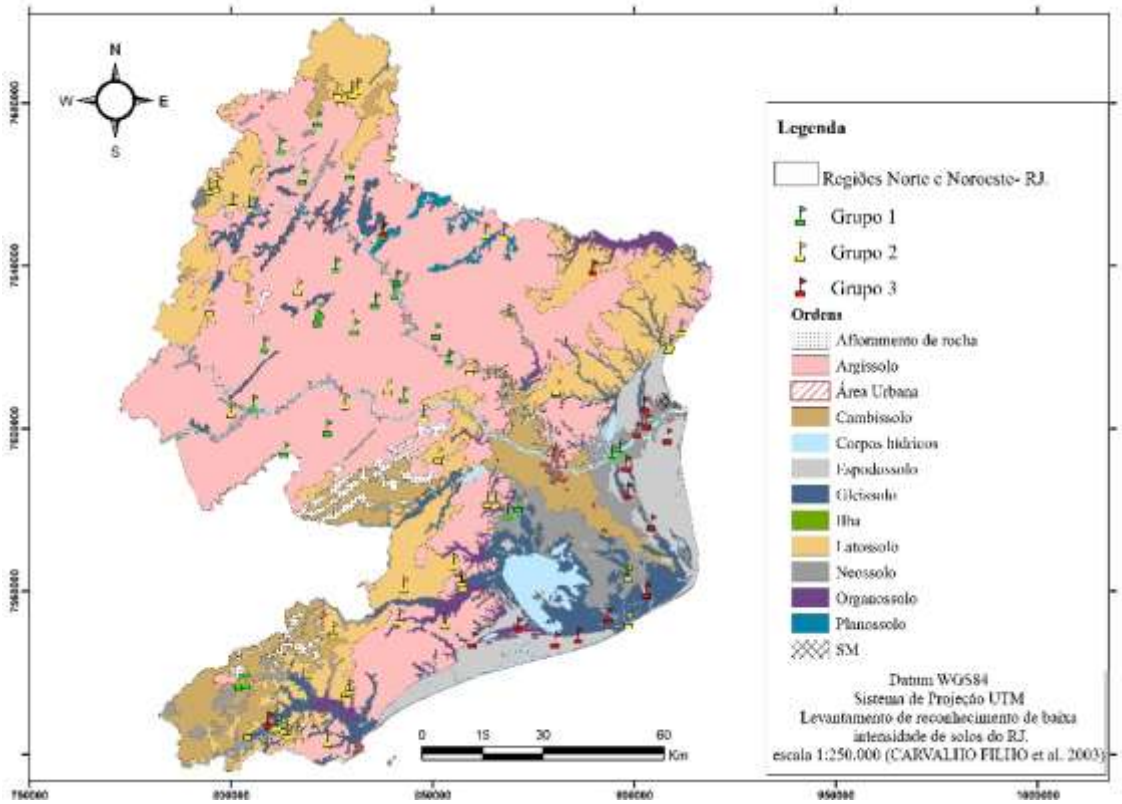

Figura 28. Mapa temático de ordens de solos com a distribuição espacial dos grupos (G1, G2, G3).

Em geral, a região do Noroeste é constituída por rochas metamórficas de alto grau de metamorfismo regional e rochas plutônicas (Diorito, Gabro e Granito). Na porção do Norte, há predominância de sedimentos inconsolidados, advindos de transporte fluvial, e ao leste-nordeste rochas clásticas do grupo barreiras.

De acordo com o mapeamento das ordens de solos (CARVALHO FILHO et al. 2003), as regiões do Norte e Noroeste Fluminense apresentam as seguintes classes categóricas: Área urbana 0,31%, Ilha 0,16 %, Afloramento de rocha 1,47%, Cambissolo 7,93%, Gleissolo 7,24%, Latossolo 16,39%, Argissolo 48,81%, Espodossolo 6,10 %, Neossolo 5,45 %, Planossolo 0,60%, Organossolo 2,04%, SM 0,07 % e Corpos de água 3,13 %.

Os grupos G1 e G2 na região Noroeste obtiveram distribuição espacial sob a litologia de rochas Charnokito, Ortognaisse, Gnaisse, granitóide, ortogranulito e granulito máfico (Figura 26). Os Charnokitos são denominados do conjunto de rochas charnokíticas com granulometria grossa constituído por feldspatos escuros, quartzo, ortopiroxênio hiperstênio, associados a ocorrência de complexos anortosíticos (WINGE, 2001; KLEIN; DUTROW, 2009). Quanto aos Ortognaisse são derivados de granito e granodiorito, constituído por biotita- hornblena, tonalitos, rochas calcissilicáticas (WINGE, 2001; KLEIN; DUTROW, 2009). Quanto ao Gnaisse classificada como quartzofeldspática -biotita, hornblenda, muscovita plagioclásio. Com relação aos granulitos básicos- rochas faneríticas como, por exemplo gabros e noritos, constituídos essencialmente por plagioclásio, clinopiroxênio, ortopiroxênio e hornblenda. Contendo comumente os minerais acessórios: Apatita, biotita granada, quartzo, titanita.

Na região Norte, sob os grupos, predominantemente, G1 e G2, têm-se se as unidades rochosas de Granito, Gnaisse, Tonalito, Granodiorito, Metagranodiorito, Quartzito, rochas calcissilicática, conglomerado polimítico, argila e areia arcoseana. O Granito é constituído predominantemente por K- feldsapto, biotita e quatzo. Já o Granodiorioto constituído em

maior quantidade por plagioclásio, hornblenda, biotita e tonalitos. Contendo os minerais acessórios como magnetita, titanita, allanita, apatita, zircão e rutilo (WINGE, 2001; KLEIN; DUTROW, 2009). Quanto ao Quartzito possui predominância de minerais acessórios ferromagnesianos. E Metagranodioritos com predominância na composição mineralógica de plagioclásio, quartzo, biotita e, minerais acessórios tais como: hornblenda, apatita e zircão (SAMPAIO et al. 2008). Para as rochas tonalíticas tem-se a composição de quartzo, plagioclásio, tendo como minerais acessórios comuns as anfíbolas e piroxenas (WINGE, 2001).

Na região Noroeste do RJ as amostras estão sob as ordens de Argissolos com altitude de 50-350 m e, na região Norte sob as ordens dos Cambissolos, Neossolos e Espodossolos com altitude de 0-50 m (Figura 28). O G1 apresentou valores naturais mais elevados dos metais pesados, podendo estar relacionado com a pedogênese dos solos como, por exemplo, os Argissolos em função da característica do incremento de argila no horizonte B (SANTOS et al. 2018).

Visto que, a ocorrência de teores naturais de metais pesados está intrinsicamente, associada ao material de origem, processos pedogenéticos e componentes da fase sólida do solo, conforme Fadigas et al. (2010), além da natureza do material de origem, outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físico-químicas dos solos podem influenciar sua concentração em metais pesados.

Assim, observou-se que o G1 apresentou os valores naturais de metais pesados mais elevados, e por conseguinte está sob rochas metamórficas, sob influência dos solos Argissolos (Noroeste) e Neossolos e Cambissolo (Norte). De acordo com Caires (2006), solos mais jovens e formados *in situ*, são mais propensos a apresentarem, naturalmente, teores mais elevados de metais pesados, ao passo que, solos altamente intemperizados e, ou formados de origem de vários ciclos pedogenéticos, em geral apresentam menores teores.

O Grupo 2 (G2) está distribuído predominantemente também sob rochas metamórficas na região Noroeste, já na região Norte está sob área de material sedimentar em zonas de agradação. O grupo 2 (G2), na região Noroeste as amostras estão sob Argissolos e Latossolos com altitude de 150- 950 m, e na região Norte sob as ordens de Neossolos e Espodossolos com 0-50 m (Figura 28). Os Neossolos possuem de características de solos pouco desenvolvidos- com pedogênese pouco avançada, que denota solos em formação e transformação, como característica textural muitas vezes são cascalhentos, pedregosos e rochosos (SANTOS et al., 2018). Já os Espodossolos têm ocorrência em áreas de costa litorânea, de textura arenosa, e por conseguinte com alta taxa de decomposição de material orgânico, e altos teores de Al em subsuperfície, caracterizando pelo B espódico (SANTOS et al. 2018). Além disso, os Latossolos também considerados solos com material mineral altamente intemperizados e homogêneos e por conseguinte, bem desenvolvidos e drenado com baixa capacidade de troca catiônica, apresentando textura de argilosa a muito argilosa (SANTOS et al. 2018).

O Grupo 3 (G3) está predominantemente sobre rochas de material superficial sedimentar (material de transporte de fluvial), e na região Norte com predomínio de rochas de origem ígnea e metamórfica ao Noroeste, sobre material inconsolidado. Sobre a mineralogia da região Noroeste tem-se amostras sobre granitoides constituídos por feldspato, quartzo e biotita. Já, na região Norte têm se o predomínio de rochas sedimentares terrígenas, tais com: arenito, argilito arenoso, areia, argila e rochas clásticas como conglomerado polimítico constituído por frações de grãos detríticos. Na descrição dos litotipos de material do terciário (formação barreiras) e quaternário (depósitos colúvio- aluvionares e flúvio- lagunares) e areias quartzozas, argilas ocorrência de turfas, depósitos detríticos de granulometria argilo-arenosa.

Destaca-se que os solos da região Norte, são influenciados por material coluvionar-aluvionar, em função de ser caracterizada como área de zona de agradação, sendo o sistema retroalimentado pelas zonas de degradação (ao Noroeste), resultando em um potencial transporte de elementos potencialmente tóxicos, seja por erosão e/ou transporte fluvial.

As amostras concentradas nas partes mais baixa da paisagem da região Norte com altitude de 0-150 m, estão sob as ordens de Latossolo, Gleissolos, Espodossolos (Figura 25). Segundo Oliveira (1996), solos com originados de rochas básicas, naturalmente mais ricas em metais, apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granito, gnaisses, arenitos e siltitos. Razão pela qual o grupo G3 apresenta os menores valores naturais de metais pesados.

Em suma, os teores de metais pesados estão relacionados com a composição mineralógica presentes nos solos, pois possuem alta relação com a matriz mineralógica das rochas, visto que, ocorrem como constituintes de minerais primários nas rochas (metamórficas, ígneas, sedimentares), sendo indicadores da variabilidade natural na composição dos solos (FADIGAS, 2006).

De acordo com as características fisiográficas, os fatores declividade, altitude e aspecto influenciaram nos processos de transporte e acúmulo de metais nas superfícies. Amaral (1993) destaca que, a poluição dos solos nas camadas superficiais por metais pesados está associada ao acúmulo e transporte de substâncias químicas no solo, dependendo de suas interações com fase sólida. É importante ressaltar os casos que contém interferência de fonte de input antropogênico de metais pesados.

De modo geral, verificou-se o predomínio de altos teores naturais de metais pesados nos grupos (G1 e G2) sob material de rochas metamórficas, com níveis elevados de metais em pontos de paisagem intermediário com planícies sob as ordens de solos Argissolos e Latossolos (Figura 28), e acúmulo metais em terras baixas, apresentando também baixos teores em altitudes acima de 650 m. Com relação ao G3, obteve-se baixos teores naturais de metais pesados em função da preeminência do material de origem sedimentar, apesar da distribuição espacial em terras baixas, sob as ordens, principalmente, de Espodossolo e Gleissolo.

4.6. CONCLUSÕES

Verificou-se que os valores naturais mais elevados de metais pesados foram encontrados no G1 e os menores no grupo G3, estando relacionado com o material de origem proveniente de sedimentos do Terciário e Quaternário.

Constatou-se êxito na aplicação de estatística multivariada no estabelecimento de Valores de Qualidade de Referência para solos e previsão de variáveis atrelado aos condicionantes de relevo- solo, se tornando um instrumento de monitoramento ambiental que atende a diversidade das regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro.

Observou-se uma variabilidade dos teores de metais pesados nos grupos amostrais, a partir das médias gerais e percentis 75 e 90, apontando para pedodiversidade proveniente da influência do material de origem, fatores de formação, características físicas, químicas e mineralógicas presente nas regiões.

5. CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados do presente estudo certificaram a correlações existente entre áreas hotspots de teores de metais pesados e a correlação com os fatores de formação do solo, associado a atributos químicos e físicos controladores da dinâmica, corroborando para evidências de potencial transferência para a cadeia alimentar.

Constatou-se a variação restritiva a partir das médias e dos percentis 75 entre os teores dos grupos amostrais, indicando assim a tendência no estabelecimento de Valores de Qualidade de Referência para solos é promissora visto que, há fortes dessemelhanças na geoquímica do solo das regiões, sendo um instrumento indicativo de suporte para políticas futuras de diretrizes para uso do solo, no delineamento e rastreamento de fontes geogênicas versus antropogênicos solos.

Verificou-se tendências geográficas no fenômeno de distribuição de metais pesados em solo superficial visto que, a composição superficial dos solos está intrinsecamente relacionada com o material geológico. Ressalta-se que, a heterogeneidade geológica, expressou teores mais elevados de alguns elementos em relação ao teor de qualidade de referência, fator esse indispensável e atualmente ignorado na legislação ambiental e em alguns estados do Brasil. Portanto, diante da complexidade de ambientes com características distintas o conhecimento acerca de Valores Referência Qualidade de solo, a nível regional, para fins de saúde ambiental e do monitoramento.

O uso coadjuvante de ferramentas de *Machine Learning* associado a geoquímica, emerge, espacialmente, a problemática oculta de segurança do solo, potencializando a convergência com as covariáveis ambientais e a geoquímica do solo. Sendo assim, as informações de teores naturais de metais pesados no solo relacionada com a distribuição espacial dos atributos químicos e físicos, evidencia o status da condição dos solos das regiões diante aos serviços ecossistêmicos do solo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB'SÁBER, A. N. **Os domínios de natureza no Brasil:** potencialidades paisagísticas. Ateliê Editorial, 3ª ed., 2005a.

ADHIKARI, K., MISHRA, U., OWENS, P. R., LIBOHOVA, Z., WILLS, S. A., RILEY, W. J., & SMITH, D. R. Importance and strength of environmental controllers of soil organic carbon changes with scale. **Geoderma,** v. 375, p. 114472, 2020.

ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, Á. P.; CARDOSO, E. J. (Org.). **Tópicos em Ciência do Solo**. 4. ed. Viçosa v. 4, p. 233-276, 2005.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 27, n 4, p. 729-737, 2005.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995.

ALLOWAY, B. J. Sources of heavy metals and metalloids in soils. In: **Heavy metals in soils**. Springer, Dordrecht. p. 11-50. 2013.

ALVES, E. D. L.; VECCHIA, F. A. S. Análise de diferentes métodos de interpolação para a precipitação pluvial no Estado de Goiás. **Acta Scientiarum. Human and Social Sciences**, v. 33, n. 2, p. 193-197, 2011.

BHERING, S. B., CHAGAS, C. D. S., CARVALHO JUNIOR, W. D., PEREIRA, N. R., CALDERANO FILHO, B.; PINHEIRO, H. S. K. Digital mapping of sand, clay, and soil carbon by Random Forest models under different spatial resolutions. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1359-1370, 2016.

BINI, C., SARTORI, G., WAHSHA, M. e FONTANA, S. Níveis de base de oligoelementos e geoquímica do solo a nível regional no nordeste da Itália**. Journal of Geochemical Exploration,** 109, 125-133. 2011.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco.** 2010. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Recife: Universidade Federal de Pernambuco (M. Sc. Thesis), 2010.

BOCARDI, J. M. B. **Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do Paraná**. 2019.

BREIMAN, L. Random forests. **Machine Learning Journal**. Hingham, v.45, p. 5-32, jan. 2001.

BUDIMAN, M., McBRATNEY, A. B., MENDONÇA-SANTOS, M. D. L.; SANTOS, H. D. **Revisão sobre funções de pedotransferência (PTFs) e novos métodos de predição de classes e atributos do solo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 2009.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera**. CCTA/UENF: Campos dos Goytacazes, 2005.

CARVALHO FILHO, A. de; LUMBRERAS. J. F.; WITTERN. K. P.; LEMOS, A. L.; SANTOS, R. D. dos; CALDERANO FILHO. B.; MOTHCI, E. P.; ITURRI LARACH, J. O.; CONCEIÇÃO, M. da; TAVARES. N. P.; SANTOS, H. G. dos; GOMES. J. B. V.; CALDERANO, S. B.; GONÇALVES, A. O.; MARTORANO, L. G.; SANTOS, L. C. de O; BARRETO, W. de O.; CLAESSEN, M. E. C.; PAULA, J. L. de; SOUZA, J. L. R. de; LIMA, T. da C.; ANTONELLO, L. L.; LIMA, P. C. de; OLIVEIRA, R. P. de; AGLIO, M. L. D. **Levantamento de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do Estado do Rio de Janeiro**. (Contém texto e mapa colorido. Escala 1:250.000). Rio de Janeiro: Embrapa Solos. (Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 32). 2003.

CARVALHO JUNIOR, W. D., CHAGAS, C. D. S., LAGACHERIE, P., CALDERANO FILHO, B., & BHERING, S. B. Evaluation of statistical and geostatistical models of digital soil properties mapping in tropical mountain regions. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 3, p. 706-717, 2014.

CARVALHO JUNIOR, W. de; MENDONÇA SANTOS, M. de L.; DOS ANJOS, L. H. C. Contribuições da pedometria para a governança de solos e o Pronasolos. Embrapa Solos-Artigo em periódico indexado (**ALICE**), 2017.

CARVALHO, S. R. L. **Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de metais pesados em solos derivados de sedimentos da Formação Barreiras**. 2009.

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**. 2005. 4p.

CHAGAS, C. S. **Mapeamento digital de solos por correlação ambiental e redes neurais em uma bacia hidrográfica no domínio de mar de morros**. 2006.

CHEN, T. B.; WONG, J. W. C.; ZHOU, H. Y.; WONG, M. H. Assessments of trace metal distribuition and contamination in surface soild of Hong Kong. **Environmental Pollution**, v. 96, p. 61-68, 1991.

CHEN, H., TENG, Y., LU, S., WANG, Y.; WANG, J. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512, p. 143-153, 2015.

CIDE - Centro de Informações e Dados do Rio de Janeiro. **Mapa de uso e cobertura do solo:** Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, escala 1:50.000. 2003.

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de Sistemas Ambientais**. São Paulo: Edgard Blucher. 1999.p.236.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, nº 249, 30 dez. 2009, p. 81-84. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/ legiabre.cfm.htm>. Acesso em: 04.02.2019.

CONGEDO, L. **Tutorial:** Land Cover Classification Using the Semi-automatic Classification Plugin v. 3.0 "Rome" for QGIS. Disponível em Acesso em 24 de fevereiro de 2019.

CONRAD, O. SAGA – **System für Automatisierte Geowissenschaftliche Analysen**. Presentation held at FOSSGIS 2007, Berlin, Germany, 14. March 2007. Available from: http://www.fossgis.de/wiki/images/e/eb/Oconrad_fossgis2007_saga.pdf.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Diário do Executivo de Minas Gerais, 2011.

CORRÊA, A.; MC, J.; SFERRA, H. H. Conceitos e aplicações de data mining. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 11, p. 19-34, 2003.

DA SILVA COSTA, R. D., NETO, P. P., CAMPOS, M. C. C., DO NASCIMENTO, W. B., DO NASCIMENTO, C. W. A., SILVA, L. S., & DA CUNHA, J. M. Natural contents of heavy metals in soils of the southern Amazonas state, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 38, n. 6, p. 3499-3514, 2017.

CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). Mapa geológico e de recursos minerais do estado do Rio de Janeiro, escala 1:400.000. Belo Horizonte: CPRM, 2016. Disponível em http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/18458?show=full. Acessado em 20/12/2019.

DANTAS, M. E.; SHINZATO, E.; MEDINA, A. I. M.; SILVA, C. R.; PIMENTEL, J.; LUMBRERAS, J. F.; CALDERANO, S. B.; CARVALHO FILHO, A. Diagnóstico Geoambiental do Estado do Rio de Janeiro. Brasília: CPRM, 2001. Mapa. CD-ROM. 35 p.
DAVIS, C., & CÂMARA, G. Arquitetura de sistemas de informação geográfica. **Introdução à ciência da geoinformação**. São José dos Campos: INPE,2001.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.;VIANA, J. H. M. Manual de métodos de análise de solos. Segunda Edição**. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos**. 2011.

DOS SANTOS, H. G., JACOMINE, P. K. T., DOS ANJOS, L. H. C., DE OLIVEIRA, V. A., LUMBRERAS, J. F., COELHO, M. R.; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

FADIGAS, F. S. **Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas de estatística multivariada**. 116f. Tese (Doutorado em Agronomia- Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. D., MAZUR, N., ANJOS, L. H. C. D., & FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FADIGAS, F. S; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Estimation of Reference Values for Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Lead and Zinc in Brasilian Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n.7, p. 945-959, 2006a.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia** (São Paulo, SP. Impresso), v. 61, p. 151-159, 2006b.

FAO **World Soil Charter**. p. 10. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (also available at http://www.fao.org/3/a-i4965e.pdf). 2015b

FERNANDES, A. R., DE SOUZA, E. S., DE SOUZA BRAZ, A. M., BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453-463, 2018.

GUIMARÃES, L. D. D.; ARAÚJO JÚNIOR, J. C. F. F; LIMA, E. S. A; PINHEIRO, H. S. K; SOBRINHO, N. M. B. A Variabilidade espacial de metais pesados em área de montanha com baixa atividade antrópica. In: IV Simpósio ABC: Argentina-Brasil-Cuba. **Anais...** Seropédica (RJ) Seropédica, 2020. Disponível em: <https//www.even3.com.br/anais/ivsimposioabc/238156-VARIABILIDADE-ESPACIAL-DE-METAIS-PESADOS-EM-AREA-DE-MONTANHA-COM-BAIXA-ATIVIDADE-ANTROPICA>. Acesso em: 09/06/2020.

GRIMM, R.; BEHRENS, T.; MÄRKER, M.; ELSENBEER, H. Soil organic carbon concentrations and stocks on Barro Colorado Island - digital soil mapping using Random Forests analysis. **Geoderma**, v. 146, 102-113. 2008.

HARVEY, D. **Explanation in Geography. London: Edward Arnold. 1969. 189p.**HARRI, J. ARTHUR. PRACTICAL UNIVERSALITY OF FIELD HETEROGENEITY ASA FACTOR INFLUENCING PLOT YIELDS. **Journal of Agricultural Research**, v. 19, n. 7, p. 279, 1920.

HENGL, T.; TOOMANIAN, N.; REUTER, H. I.; MALAKOUTI, M. J. Methods to interpolate soil categorical variables from profile observations: Lessons from Iran. **Geoderma**, 140:417-427, 2007.

HEUNG, B.; BULMER, C. E.; SCHMIDT, M. G. Predictive soil parent material mapping at a regional-scale: A Random Forest approach. **Geoderma**, v. 214, p. 141-154, 2014.

HU, B.; XUE, J.; ZHOU, Y.; SHAO, S.; FU, Z.; LI, Y.; SHI, Z. Modelling bioaccumulation of heavy metals in soil-crop ecosystems and identifying its controlling factors using machine learning. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114308, 2020.

HUANG, Y.; LI, T.; WU, C.; HE, Z.; JAPENGA, J.; DENG, M.; YANG, X. An integrated approach to assess heavy metal source apportionment in peri-urban agricultural soils. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 540-549, 2015.

HUANG, S.; SHAO, G.; WANG, L.; TANG, L. Spatial distribution and potential sources of five heavy metals and one metalloid in the soils of Xiamen City, China. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 103, n. 2, p. 308-315, 2019.

JIA, X.; HU, B.; MARCHANT, B. P.; ZHOU, L.; SHI, Z.; ZHU, Y. A methodological framework for identifying potential sources of soil heavy metal pollution based on machine learning: A case study in the Yangtze Delta, China. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 601-609, 2019.

JENSEN, J. R. **Introductory digital image processing:** a remote sensing perspective. 2a. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1996.

JENSEN, J. R. **Sensoriamento remoto do ambiente: uma perspectiva em recursos terrestres**. São José dos Campos: Parêntese, 2009. 604p.

JOURNEL, A. G.; HUIJBREGTS, C. J. **Mining geostatistics.** London: Academis Press, 1978. 600p.

KLEIN, CORNELIS; DUTROW, BARBARA. **Manual de ciência dos minerais**. Bookman Editora, 2009.

KÖPPEN, W. **Climatologia:** con un estudio de los climas de la tierra. Fondo de Cultura Econômica. México. 479p. 1948.

KUHN, M.; WING, J.; WESTON, S.; WILLIAMS, A.; KEEFER, C.; ENGELHARDT, A.; COOPER, T.; MAYER, Z.; KENKEL, B.; BENESTY, M.; LESCARBEAU, R.; ZIEM, A.; SCRUCCA, L.; TANG, Y.; CANDAN, C.; HUNT, T. **caret:** classification and regression training, 2017. Disponível em: https://cran.r-project.org/package=caret

KRIGE. D. G. A statistical approach to some mine valuations problems at the Witwatersrand. **Journal of the Cheminal, Metallurgical and Mining Society of South Africa**, v. 52, 119-138, 1951.

LADEIRA, FRANCISCO SERGIO BERNADES. Solos do passado: origem e identificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 6, p. 1773-1786, 2010.

LIAW A.; WIENER, M. Classification and regression by random Forest. **R News**. 2(3):18–22, 2002.

LIMA, E. S. A.; MATOS, T. S.; PINHEIRO, H. S. K.; GUIMARÃES, L. D. D.; PÉREZ, D. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Soil heavy metal content on the hillslope region of Rio de Janeiro, Brazil: reference values. **Environmental monitoring and assessment**, v. 190, n. 6, p. 364, 2018.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994.

MATHERON, G. Principles of geostatistics. **Economic Geology**, Lancaster, 58: 1246-1266,1963.

MATTOS, A. G. **Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados nos solos da Região do Médio Paraíba - RJ**. 73f. Dissertação. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.2014.

MATTOS, A. G.; LIMA, E. S. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; ZOFFOLI, H. J. O.; PÉREZ, D. V. Multivariate analyses to establish reference values for soils in Médio Paraíba, state of Rio de Janeiro, Brazil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 49, n. 1, p. 1-10, 2017.

MCBRATNEY, A. B.; ODEH, I. An overview of pedometric techniques for use in soil survey. **Geoderma,** v.97. p. 293-327. 2000.

MCBRATNEY, A. B.; MENDONÇA-SANTOS, M. L.; MINASNY, B. On digital soil mapping. **Geoderma**, v. 117, p. 3-52. 2003.

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

MCKAY, M. D.; BECKMAN, R. J.; CONOVER, W. J. A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. Technometrics, v. 42, n. 1, p. 55-61, 2000.

MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 19-32, 2001.

MENDONÇA-SANTOS, M. L.; MANZATTO, C. V. Pedologia ou Pedometria? Modelo discreto ou contínuo? Mapeamento tradicional ou digital. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 1, p. 21-26, 2007.

MENDES, A.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W.; LIMA, J. A. G.; MEDEIROS, A. D. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 8, p. 791-796, 2010.

MINASNY, B.; McBRATNEY, A. B. A conditioned Latin hypercube method for sampling inthe presence of ancillary information. **Computers & Geosciences**, v. 32. p. 1378-1388. 2006.

MUCHA, N. M. **Relação solo-relevo entre a Serra do Mar e planalto do Alto Iguaçu como subsídio para o mapeamento digital de solos**, 2020.

NIST – National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials SRM 2709 - San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations. **Certificate Issue Date**: 18 July 2003. 13p.

NOGUEIRA, T. A. R.; ABREU JUNIOR, C. H.; ALLEONI, L. R. F.; HE, Z.; SOARES, M. R.; SANTOS VIEIRA, C.; CAPRA, G. F. Background concentrations and quality reference

values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 221, p. 10-19, 2018.

NUÑEZ, JOSÉ EZEQUIEL V.; SOBRINHO, NELSON MOURA B. DO A. Perdas de metais pesados por erosão influenciada pelo sistema de preparo do solo. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. único, p. 208-216, 2012.

OLIVEIRA, L. F.; CASTRO, M. L. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 776-782, 2010.

OLIVEIRA, T. S. D. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos**. 1996.

OMONDI, EVANS & BOITT, M. Modeling the Spatial Distribution of Soil Heavy Metals Using Random Forest Model-A Case Study of Nairobi and Thirirka Rivers' Confluence. **Journal of Geographic Information System**, v. 12, n. 06, p. 597, 2020.

PAOLIELLO, MONICA. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. In: **Cadernos de Referência Ambiental**, 003. CRA, 2001.

PASCALICCHIO, Á. A. E. **Contaminação por metais pesados**. Annablume, 2002.

PAYE, H. D. S.; MELLO, J. W. V. D.; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 6, p. 2041-2051, 2010.

PEDROZO, M. D. F. M.; LIMA, I. V. D. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. In: **Cadernos de Referência Ambiental**, 002. CRA, 2001.

PINHEIRO, H. S. K. **Mapeamento Digital de Solos por Redes Neurais Artificiais da Bacia Hidrográfica do Rio Guapi-Macacu, RJ**. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) - Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. p.151. 2012.

PINHEIRO, H. S. K.; ANJOS, L. H. C.; CARVALHO JUNIOR, W. D.; CHAGAS, C. D. S. Modelos baseados em árvores para predição de classes de solo. In: Embrapa Solos-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 35., 2015. **Anais...** Natal. O solo e suas múltiplas funções: anais. Natal: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015.

QIU, L.; WANG, K.; LONG, W.; WANG, K.; HU, W.; AMABLE, G. S. A comparative assessment of the influences of human impacts on soil Cd concentrations based on stepwise linear regression, classification and regression tree, and random forest models. **PLoS One**, v. 11, n. 3, p. e0151131, 2016.

REBELLO, A. de L.; PONCIANO, C. R.; MELGES, L. H. Avaliação da produtividade primária e da disponibilidade de nutrientes na Baía de Guanabara. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 60, n. 4, p. 419-430, 1988.

RODRÍGUEZ-EUGENIO, N.; MCLAUGHLIN, M.; PENNOCK, D. **Soil Pollution:** a hidden reality. 2018.

SABINS, F. F. **Remote sensing: Principles and Interpretation.** 3nd ed. New York: W. H. Freeman and Company. 1997. 432p.

SAHOO, P. K., DALL'AGNOL, R., SALOMÃO, G. N., JUNIOR, J. D. S. F., da SILVA, M. S., MATINS, G. C.; DA COSTA, M. F Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. **Environmental geochemistry and health**, v. 42, n. 1, p. 255-282, 2020.

SAMPAIO, M. A. F.; SANTOS, C. A.; ACCIOLY, A. C.; SANTOS, E. J.; CARMONA, L. C. D. M. Novos dados petrográficos dos metagranitóides Barra da Serra e Serra da Bandarra, Terreno Alto Moxotó, Província Borborema, nordeste brasileiro. 2008.

SANTOS, G. C. G. D.; RODELLA, A. A.. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de Brassica juncea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 4, p. 793-804, 2007.

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. Diss. Universidade de São Paulo, 2011.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Valores de referência para metais pesados em solos da fronteira agrícola brasileira no sudoeste da Amazônia. **Environ Monit Avalie** 185, 5737-5748 (2013).

SAS Institute Inc. SAS Online Doc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc, 2010.

SILVA, L. C.; SILVA, H. C. **Geologia do Estado do Rio de Janeiro**. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil: Rio de Janeiro. 1CD Rom, 2000.

SHAHEEN, A.; IQBAL, J. Spatial distribution and mobility assessment of carcinogenic heavy metals in soil profiles using geostatistics and random forest, boruta algorithm. **Sustainability**, v. 10, n. 3, p. 799, 2018.

SHIMABUKURO, Y. E. Índice de Vegetação e Modelo Linear de Mistura Espectral no Monitoramento da região do Pantanal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira.** (33): 1729-1737, 1998.

SILVA, L. C. **Geologia do Estado do Rio de Janeiro:** texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM): Brasília, Brazil) [in Portuguese], 2001.

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004. 202p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

TEN CATEN, A.; DALMOLIN, R. S. D.; MENDONÇA SANTOS, M. D. L.; GIASSON, E. Mapeamento digital de classes de solos: características da abordagem brasileira. **Ciência Rural,** v. 42, n. 11, p. 1989-1997, 2012.

TÓTH, G.; HERMANN, T.; SZATMÁRI, G.; PÁSZTOR, L. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. **Science of the total environment**, v. 565, p. 1054-1062, 2016.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A** – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC, 2007. 30p. Disponível em <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/ 3051a.pdf>, Acesso em junho de 2013.

VIEIRA, S. R. **Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo**. Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, p. 1-53, 2000.

WANG, QI; XIE, Z.; LI, FANGBAI. Using ensemble models to identify and apportion heavy metal pollution sources in agricultural soils on a local scale. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 227-235, 2015.

WERE, K.; BUI, D. T.; DICK, O. B.; SINGH, B. R. A comparative assessment of support vector regression, artificial neural networks, and random forests for predicting and mapping soil organic carbon stocks across an Afromontane landscape. **Ecological Indicators**, v. 52, p. 394-403, 2015.

WINGE, MANFREDO. **Glossário geológico ilustrado**. Publicado na Internet em 2001-2010. http://sigep.cprm.gov.br/glossario/ e disponível em 01 de agosto de 2020.

YANG, R. M.; ZHANG, G. L.; LIU, F.; LU, Y. Y.; YANG, F.; YANG, F.; YANG, F.; YANG, M.; ZHAO, Y. G.; LI, D. C. Comparison of boosted regression tree and random forest models for mapping topsoil organic carbon concentration in an alpine ecosystem. **Ecological Indicators**, v. 60, p. 870-878, 2016.

7. ANEXOS

7.1. Anexo A

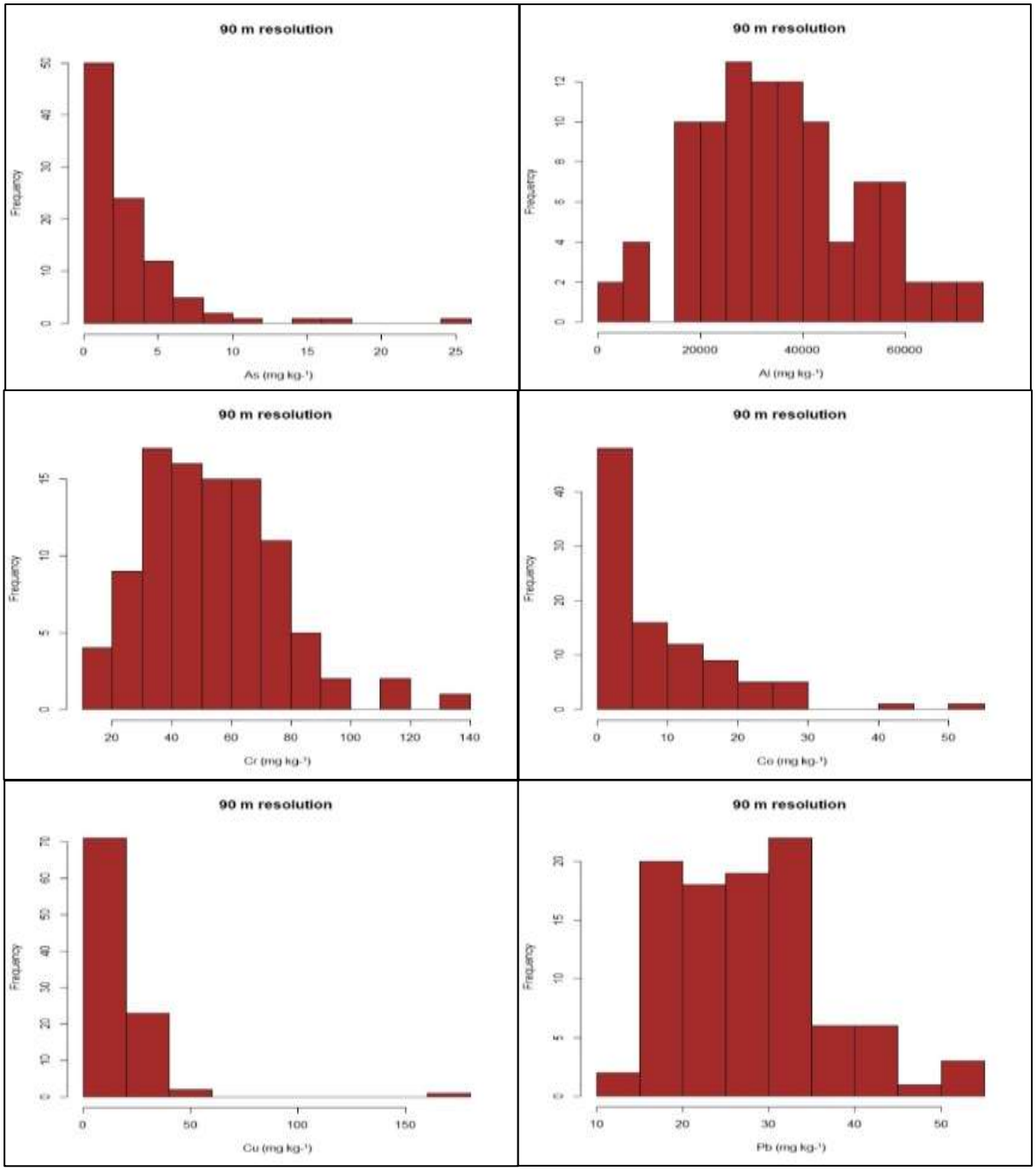

Figura 29. Histogramas de atributos químicos e físicos do solo – As, Al, Cu e Pb.

7.2. Anexo B

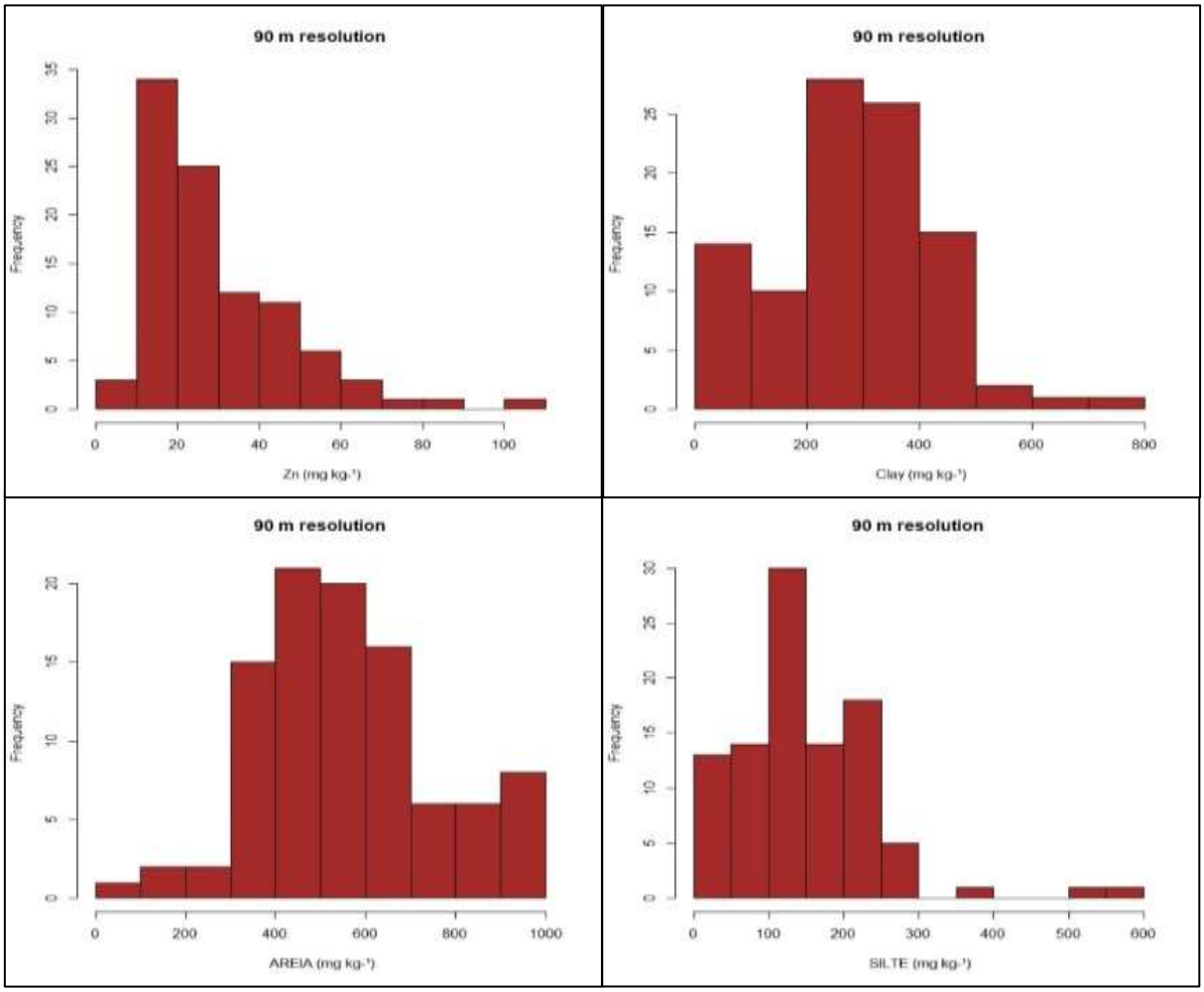

Figura 30. Histogramas de atributos químicos e físicos do solo – Zn, Argila, Areia e Silte.

7.3. Anexo C

Tabela 8. Estatística Descritiva dos metais pesados (mg kg^{-1}) por grupos G1, G2 e G3.

G1	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Cr**	**Al**	**Ba**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**As**
Média	28000,9	494,16	41,96	50,68	38477,4	151,53	16,68	25,96	23,23	0,07	20,84	1,38
Mediana	28774,6	444,47	40,09	50,42	37869,5	136,08	15,60	21,88	23,38	0,06	20,21	1,13
Desvio padrão	9208,4	378,05	16,10	19,36	13355,5	80,53	9,58	23,94	11,01	0,06	7,28	1,01
Mínimo	6158,5	18,40	17,97	11,27	15625,9	36,98	3,43	3,53	3,43	0,01	8,29	0,01
Máximo	56627,0	1597,12	100,60	118,11	68107,9	439,74	50,60	163,15	62,50	0,25	43,87	5,36
G2	Fe	Mn	Zn	Cr	Al	Ba	Co	Cu	Ni	Cd	Pb	As
Média	30122,6	109,85	21,13	45,41	39273,3	44,72	3,35	8,74	8,59	0,10	16,79	4,65
Mediana	30791,3	63,06	19,03	40,50	33865,5	27,79	1,97	7,28	7,75	0,03	14,56	3,66
Desvio padrão	9559,9	126,50	11,33	24,04	17612,3	57,77	3,30	5,06	5,29	0,12	8,79	3,68
Mínimo	3739,3	9,33	5,20	9,08	4400,7	3,64	0,36	1,37	1,47	0,00	4,77	0,33
Máximo	50257,9	635,15	88,06	124,40	78356,3	367,04	14,37	22,26	26,62	0,36	43,56	24,09
G3	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Cr**	**Al**	**Ba**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Cd**	**Pb**	**As**
Média	5687,8	47,49	10,63	14,66	14704,7	28,29	2,01	3,08	4,67	0,05	8,02	0,71
Mediana	4303,0	25,34	10,73	14,15	10011,7	13,10	0,83	2,34	3,09	0,01	7,30	0,66
Desvio padrão	4557,4	60,77	6,36	10,25	13812,3	35,02	2,39	2,62	3,94	0,06	4,58	0,67
Mínimo	170,2	2,18	1,00	0,96	307,8	1,83	0,11	0,51	0,51	0,01	2,33	0,01

7.4. Anexo D

Tabela 9. Estatística Descritiva dos atributos dos solos por grupo G1, G2 e G3.

G1	pH	P	K	Ca	Mg	Al^{3+}	H +Al	Na	C	MO	SB	T	V	Areia	Silte	Argila
		-----mg kg^{-1}----		----------cmolc dm^{-3}----------					%	g kg^{-1}	cmolc dm^{-3}		%	----------g kg^{-1}---------		
Média	5,67	5,30	58,29	2,75	1,19	0,38	3,20	0,11	1,20	20,71	4,20	7,41	57,18	500	182	313
Mediana	5,70	2,00	33,00	2,50	1,10	0,00	2,50	0,00	1,20	20,00	3,70	6,70	67,10	496	184	305
Desvio padrão	0,55	7,41	71,24	2,05	0,76	0,92	2,67	0,27	0,55	9,52	2,80	3,47	23,31	165	77	123
Mínimo	4,00	1,00	5,00	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,40	7,40	0,20	1,40	4,80	41	5	8
Máximo	7,40	40,00	384,00	11,30	3,90	4,50	13,00	1,56	3,48	60,00	16,10	18,40	100,00	987	467	721
G2	**pH**	**P**	**K**	**Ca**	**Mg**	**Al^{3+}**	**H +Al**	**Na**	**C**	**MO**	**SB**	**T**	**V**	**Areia**	**Silte**	**Argila**
Média	5,37	3,76	38,33	1,46	0,84	0,74	3,80	0,52	1,22	20,92	2,94	6,74	37,64	494	128	372
Mediana	5,30	2,00	22,00	0,90	0,40	0,40	2,80	0,00	1,00	17,40	1,50	4,90	30,30	489	107	382
Desvio padrão	0,72	8,42	45,92	2,21	1,83	0,99	3,69	3,02	1,07	18,48	6,82	7,43	27,41	201	96	157
Mínimo	3,30	1,00	1,00	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,30	4,70	0,20	1,50	3,30	44	0	15
Máximo	7,50	78,00	186,00	16,40	15,00	7,40	23,80	22,30	9,60	166,00	54,20	54,20	100,00	985	563	680
G3	**pH**	**P**	**K**	**Ca**	**Mg**	**Al^{3+}**	**H +Al**	**Na**	**C**	**MO**	**SB**	**T**	**V**	**Areia**	**Silte**	**Argila**
Média	5,38	9,42	28,46	3,25	0,64	0,44	1,94	0,33	0,74	12,64	4,29	6,23	39,61	880	43	71
Mediana	5,25	3,00	14,00	0,40	0,15	0,25	1,70	0,01	0,80	13,30	0,65	3,65	24,70	951	4	39
Desvio padrão	0,66	17,93	47,88	9,48	0,96	0,47	1,31	0,75	0,34	6,00	10,74	10,21	33,37	127	67	79
Mínimo	3,60	1,00	1,00	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,20	2,60	0,20	0,20	6,00	584	0	7
Máximo	6,90	77,00	228,00	43,90	3,50	1,70	4,90	2,90	1,40	24,50	49,00	49,00	100,00	993	216	327