

Na elaboração de um estudo de Geoquímica Ambiental é fundamental identificar os elementos poluentes/contaminantes que persistem nos vários meios amostrais. As técnicas de análise hoje disponibilizadas são de tal forma eficazes e precisas que é possível determinar com rigor o tipo de contaminante, a forma como se encontra e a sua origem.

No estudo efectuado seleccionou-se o solo como meio amostral por excelência, caso se encontre *in loco*, podendo dar boas indicações sobre do tipo de rocha mãe que lhe deu origem, permitindo também definir e localizar com bastante precisão os focos de poluição presentes na área amostrada. Neste último caso a mobilidade dos elementos constitui uma característica relevante para a interpretação dos resultados.

Neste capítulo descreve-se de forma concisa as técnicas e os métodos utilizados na avaliação das amostras de solos.

3.1 Planeamento e Amostragem

Numa primeira fase foram compiladas quase todas as informações existentes relativas à ilha de Santiago (mapas geológicos, de solos e topográficos e análise das publicações técnico-científicas relativas ao tema). As cartas topográficas utilizadas na amostragem dos solos da ilha de Santiago (Cartas Topográficas, 1969-74) foram gentilmente cedidas pelo INIDA - Instituto Nacional de Investigação e Desenvolvimento Agrário e pela Universidade de Coimbra enquanto as Cartas Geológicas, 1973-75], folhas nº48 ao nº59 à escala 1:25.000, foram adquiridas no Serviço Cartográfico. No decorrer do trabalho foi utilizada a carta de solos 1:50.000, [FARIA, 1970] e a Carta de Zonagem Agro-Ecológica e de Vegetação de Cabo Verde da ilha de Santiago [DINIZ & MATOS, 1986].

A rede de amostragem foi definida considerando a distribuição e dimensão das diferentes unidades geológicas e pedológicas. Os pontos de amostragem foram delineados de forma a serem colhidos, em simultâneo, tanto as amostras de solo, de sedimentos de corrente e de rochas [FERREIRA, 2000]. No entanto, neste estudo, somente os solos foram seleccionados como meio amostral para a caracterização geoquímica da ilha de Santiago. As amostras de solos foram colhidas a montante do local de colheita das amostras dos sedimentos de corrente. Os sedimentos de corrente e as rochas formam parte essencial de um projecto de Doutoramento em Geociências, a decorrer em simultâneo como esta investigação.

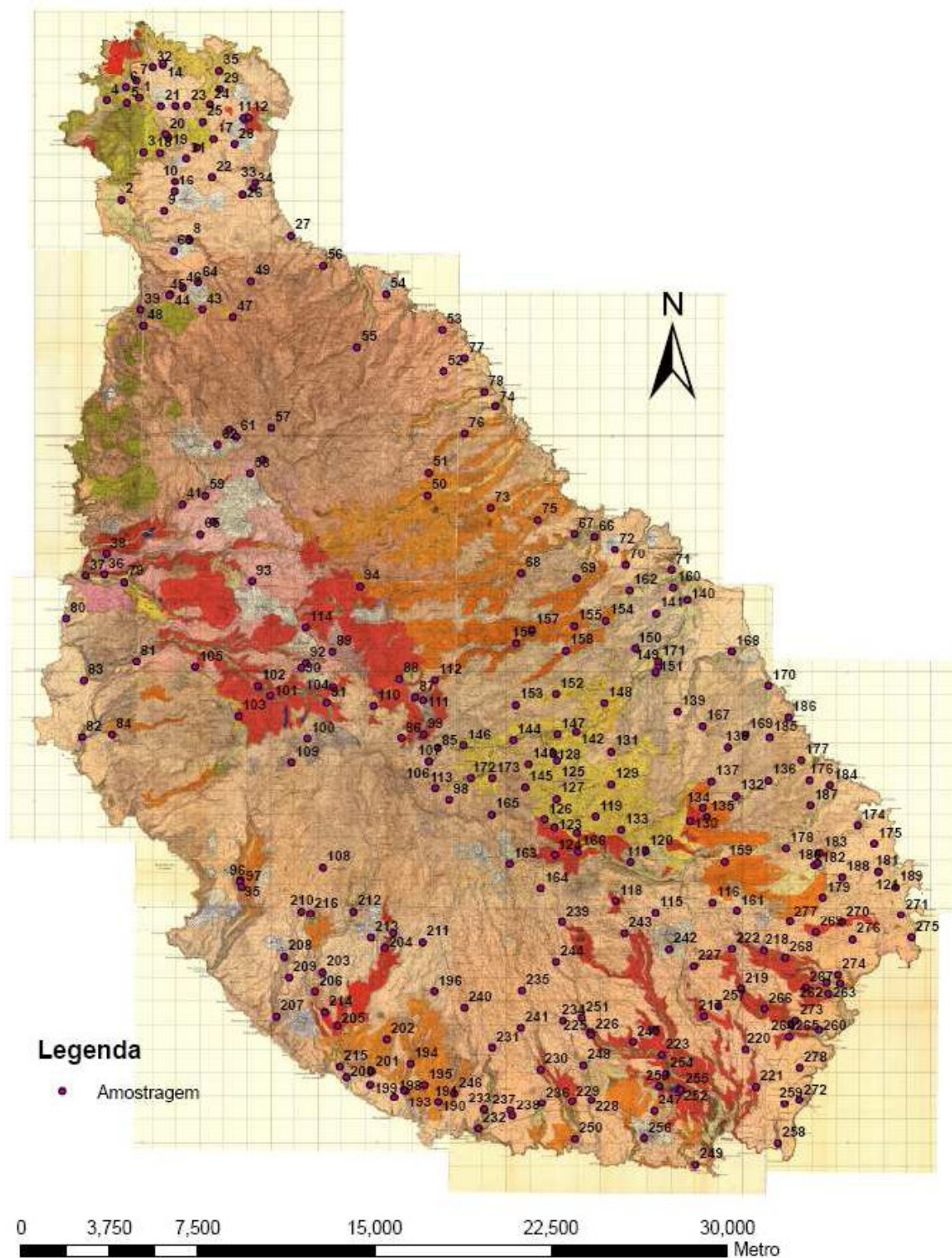


Figura 3.1 – Localização dos pontos de amostragem na carta geológica Escala aproximada 1:100.000 [MATOS ALVES, 1979].

A metodologia definida para esta amostragem de baixa a média densidade dos solos seguiu as propostas/recomendações do Projecto Internacional IGCP 259 – “International Geochemical Mapping” [DARNLEY et al., 1995 *in* FERREIRA, 2000], tanto na fase de

colheita das amostras de solos, como durante as etapas de preparação, análises, tratamento estatístico e na cartografia de teores dos elementos químicos.

A amostragem teve por finalidade cobrir toda a superfície da ilha, não tendo sido possível em alguns casos realizar a amostragem devido ao difícil acesso e ao limitado tempo disponível para a execução do projecto. Os pontos de amostragem seleccionados corresponderam a locais com reduzida ou nenhuma actividade humana de forma a garantir a ausência de impacto antrópico. Os locais de amostragem foram numerados de acordo com a sua localização nas respectivas cartas.

A amostragem foi realizada em três fases, de 1 a 31 de Agosto de 2005, de 19 Dezembro de 2005 à 18 Março de 2006 e 11 Julho a 12 Agosto de 2006, para uma duração de cinco (5) meses (Figura 3.1). As campanhas de amostragem foram possíveis graças ao apoio financeiro da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

A cada amostra correspondeu uma ficha de campo onde foram registadas algumas informações relativas às características gerais da zona circundante a área de colheita, tais como: identificação do local, coordenadas geográficas (com auxílio do GPS), data da colheita, tipo de relevo, tipo de solo (agrícola ou não), proximidade de aglomerados populacionais, vida animal, condições atmosféricas. Os dados foram inventariados numa base de dados.

Para a realização da colheita foram observadas as características do terreno (declive, cultura e vegetação presente), de forma a garantir uma colheita da amostra de solo em condições o mais homogénea possível. Teve-se também em consideração algumas das regras de amostragem tais como modo de colheita, profundidade, afastamento de caminhos, casas, locais onde estiveram ou estão depositados adubos, estrumes e lixeiras).

Na colheita das amostras foram utilizados vários instrumentos, tais como uma sonda de aço inoxidável, sacos de plástico, caderno de campo, 12 folhas de cartas topográficas e geológicas (1:25000), carta de solos (1:50000), balde, etiquetas de papel para identificação das amostras, lápis, corda (fio de norte) para fechar os sacos e marcador permanente para referenciá-los. Os sacos de plástico foram previamente referenciados para cada local de amostragem.

Com ajuda de uma sonda e um balde colheram-se, em cada local e de forma aleatória, um máximo 15 sub-amostras na camada de solo superficial (0 -20cm de profundidade) de forma a obter uma amostra compósita (aumento da representatividade da amostra

colhida). O peso final de cada amostra era de aproximadamente 500g podendo variar em função da granulometria da mesma. O número total de amostras de solo colhidas foi de 278 amostras, correspondentes a uma densidade de amostragem de cerca de 0.28 amostras/km². A densidade de amostragem foi limitada pelo difícil acesso a muito dos locais de colheita previamente estabelecidos (declives acentuados, afloramento de rocha).

Foram também colhidas amostras em 7 perfis de solo tendo havido a preocupação de efectuar uma amostragem em todos os horizontes.

Para o controlo da qualidade da amostragem foram colhidas amostras duplas de campo colhidas de forma idêntica à original sendo a colheita em pontos alternos com esta, colocadas e identificadas em sacos de plásticos separados. GARRETT (1969) realça que 10-30% de amostras duplicadas fornecem informação suficiente para determinar se a variabilidade oferece informação relevante ou tem uma possibilidade significativa de ser devido a uma combinação dos erros de amostragem e/ou durante o processo de análise das amostras. Embora não se seguisse o padrão de 10 em 10 locais de amostragem, as amostras colhidas constituíram um grupo aceitável e representativo.

3.2 Preparação física das amostras

As amostras de solos foram colocadas sobre papel castanho, retirando-se caso necessário, todo o material orgânico e secas livremente ao ar.

A preparação física das amostras foi realizada nos laboratórios do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Portugal) e do Instituto Nacional de Investigação Agrária (INIDA) em São Jorge dos Órgãos (Cabo Verde).

Foi tomado todo cuidado durante a preparação para evitar contaminação das amostras durante a fase de identificação, manuseamento e também na lavagem de todo o material utilizado no decorrer desta fase.

As amostras foram peneiradas manualmente em peneiros plásticos utilizando malhas de nylon de 2mm de diâmetro. A fracção <2 mm é frequentemente utilizada em estudos ambientais e pedológicos sendo recomendada pelo *FOREGS Geochemical Baseline Programme* [SALMINEN *et al.*, 1998]. A parte da amostra que ficou retida na malha, designada de material grosseiro (fracção > de 2mm) foi rejeitada. Todo o material que passou através da malha de 2mm foi considerado de terra fina, tendo sido esta fracção seleccionada para as análises químicas e físicas dos solos. Após serem peneiradas

(<2mm), uma porção de 50g de amostra foi moída durante 20 minutos num moinho de ágata. Entre cada moagem realizou-se a lavagem de todo o material laboratorial utilizado com água da torneira, sendo posteriormente efectuada a limpeza do moinho com a moagem de aproximadamente 30g de sílica, durante 5 minutos. Em seguida foi efectuada uma nova lavagem com água e após secagem limpo com álcool etílico ao 96%. A amostra obtida foi colocada em sacos de plástico, identificadas com um número de laboratório, para seu posterior envio para análise. A figura 3.2 apresenta o fluxograma de preparação física das amostras de solo.

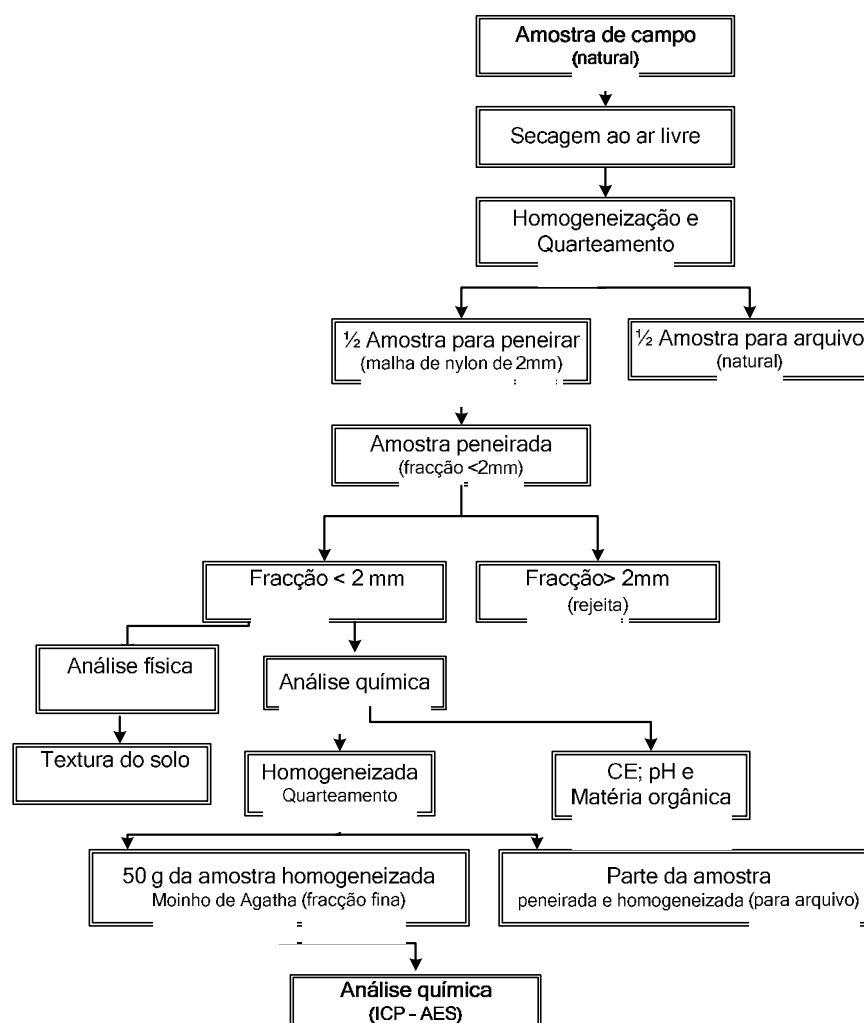


Figura 3.2 - Fluxograma onde estão identificadas as fases de preparação das amostras de solos.

3.3 Métodos Analíticos

A análise química de todas as amostras foi efectuada em Vancouver, no laboratório comercial ACME Analytical Laboratories Ltd., em duas fases, obviamente relacionadas

com diferentes fases de trabalhos de campo e/ou objectivos do trabalho. A caracterização mineralógica foi realizada no laboratório de Materiais do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, durante o ano de 2007. As determinações de pH e da condutividade eléctrica (CE) foram efectuadas no laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro durante o ano de 2007. A determinação dos teores de matéria orgânica (MO), bem como as análises texturais foram efectuadas no Laboratório Químico Agrícola “Rebelo da Silva” (LQARS), laboratório acreditado nos estudos de colheita e análise de amostras de terras e plantas, fertilidade do solo e aplicação de fertilizantes na agricultura portuguesa durante o ano de 2007. O referido laboratório participou durante os anos 1994-1998 em colaboração com o Instituto Nacional de Investigações Agrárias (INIDA), em trabalhos de pesquisa sobre a fertilidade e fertilização das culturas de Cabo Verde, que envolveram trabalhos de campo, metodologias de colheita de amostras de solos, plantas e águas e de técnicas e métodos de análises que contribuíram para o aperfeiçoamento do serviço de análises de terra e de recomendações de fertilização das culturas de Cabo Verde, do Laboratório de Análises de solos, águas e plantas do INIDA.

3.3.1 Determinação de elementos maiores, menores e vestigiais nas amostras de solos

O método seleccionado para a análise química das amostras de solo foi digestão com água-régia, tendo em conta as recomendações que se encontram na bibliografia da especialidade sobre a aplicação deste tipo de extracção em trabalhos de índole ambiental [FERREIRA, 2004]. A utilização desta mistura separa com certa facilidade a “fase móvel” ou “lábil” dos elementos, normalmente associada a minerais de argila, outros minerais secundários e ainda à matéria orgânica [ROSE *et al.*, (1979); CHAO & SANZOLONE, (1992); DARNLEY *et al.* (1995) in [FERREIRA, (2004)] referem que a utilização da água-régia é o método de digestão usado (mais frequentemente que misturas com ácido fluorídrico ou ácido perclórico) em prospecção geoquímica, quando os elementos de interesse (ex. Cu, Pb, Zn) estão adsorvidos nos minerais de argila ou em outras fases prontamente disponíveis. Esta mistura tem um poder oxidante poderoso, sendo um solvente eficiente para numerosos sulfuretos (ex. os de As, Fe, Mo), arsenatos, óxidos e hidróxidos (ex. Fe-Mn), óxidos naturais de U, fosfatos de Ca, a maioria dos sulfatos (excepto barite) e alguns silicatos (exemplo os zeólitos) [FERREIRA, 2004].

As amostras de solos foram analisadas para 9 elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, e Ti) e 28 elementos menores e traços (Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Ga, Hg, La, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Th, Tl, U, V, W e Zn).

O conjunto de elementos analisados inclui os considerados nas variadas legislações internacionais de solos (ex.: Ag, As, B, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, La, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Ti, U, V e Zn), elementos essenciais constituintes da litosfera (ex.: Al, Fe, Na, Mg, K e Ca), assim como, elementos importantes a nível agrícola (P, Ca, K e Mg). É de destacar que todos os elementos foram analisados por ICP-AES.

A preparação química das amostras consistiu na digestão a 95°C, durante uma hora, de 0.5 gramas de amostra de solo com 3ml água-régia (2ml HCl - 2ml HNO₃ - 2ml H₂O), durante uma hora, a que se seguiu uma diluição com água desmineralizada até perfazer 10 ml. Este ataque, segundo informação fornecida pelo laboratório, é parcial para B, Ba, Ca, Cr, Fe, La, Mg, Mn, Sr, Ti e W e limitado para Al, K e Na. O conjunto de elementos foi analisado por Espectrometria de Emissão de Plasma (ICP-AES OPTIMA) para 36 elementos (Grupo 1DX – Anexo III). Este método analítico permite realizar a análise de vários elementos em simultâneo, com limites de detecção baixos, em geral com ausência de interferências espectroscópica e química e com reprodutibilidade e rigor aceitáveis. Os princípios e limitações deste método analítico encontram-se descritos na literatura [HALL, 1992; JARVIS & JARVIS, 1992; PINTO, 1977 in FERREIRA, 2004]. Os limites de detecção [ACME, 2007] para a maioria dos elementos, foram considerados aceitáveis para análises multielementares e campanhas desta natureza (Quadro 3.1).

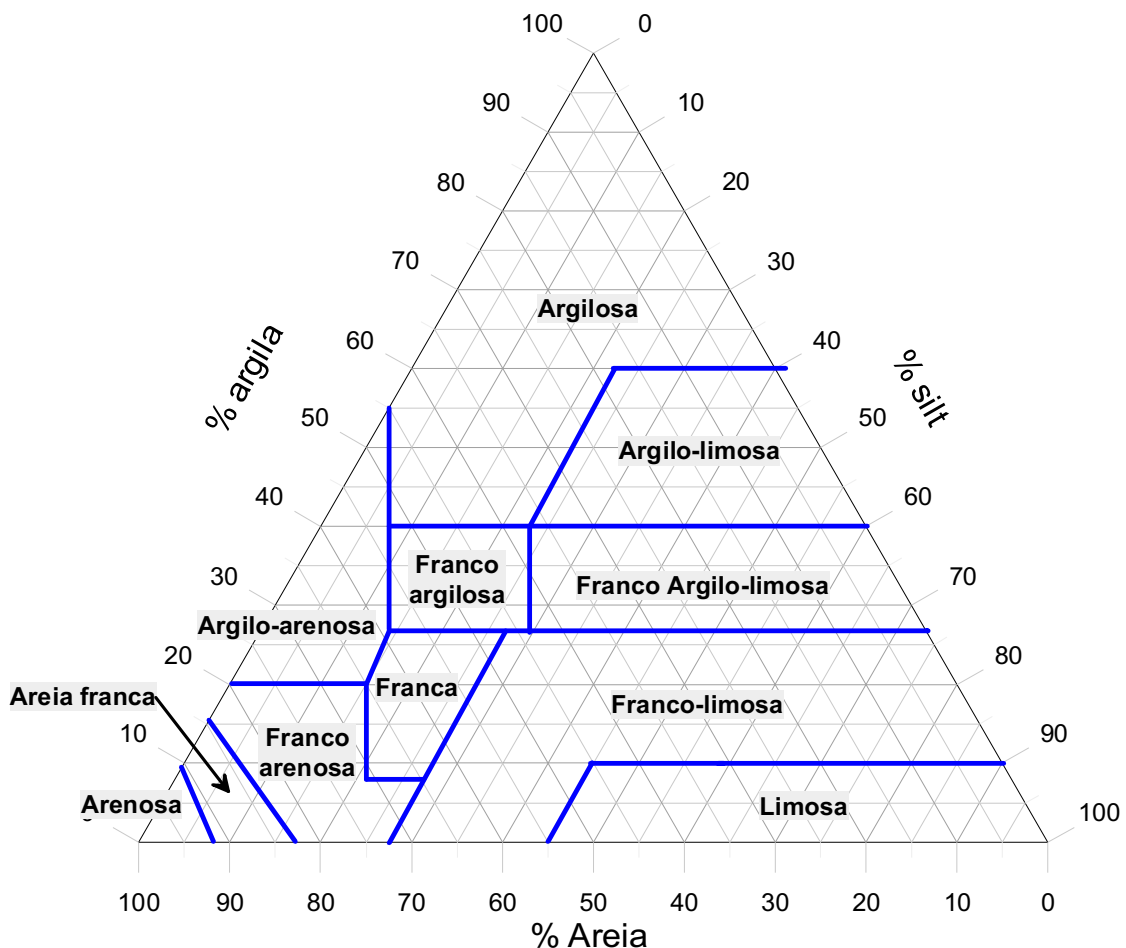
Quadro 3.1 – Limites de detecção do método analítico (ICP-AES) utilizado na análise das amostras de solo [ACME, 2007].

Elem.	ICP - AES Standard	Limite Máximo	Elem.	ICP - AES Standard	Limite Máximo	Elem.	ICP - AES Standard	Limite Máximo
Ag	0.1 ppm	100 ppm	Ga	1 ppm	1000 pm	Sc	0.1 ppm	100 ppm
Al	0,01%	10%	Hg	0.01 ppm	100 ppm	Se	0.5 ppm	100 ppm
As	0.5 ppm	10000 ppm	K	0,01%	10%	Sr	1 ppm	10000 ppm
Au	0.5 ppb	100 ppm	La	1 ppm	10000 ppm	Th	0.1 ppm	2000 ppm
B	1 ppm	2000 ppm	Mg	0,01%	30%	Ti	0,001%	10%
Ba	1 ppm	10000 ppm	Mn	1 ppm	10000 ppm	Tl	0.1 ppm	1000 ppm
Bi	0.1 ppm	2000 ppm	Mo	0.1 ppm	2000 ppm	U	0.1 ppm	2000 ppm
Ca	0,01%	40%	Na	0,001%	10%	V	2 ppm	10000 ppm
Cd	0.1 ppm	2000 ppm	Ni	0.1 ppm	10000 ppm	W	0.1 ppm	100 ppm
Co	0.1 ppm	2000 ppm	P	0,001%	5%	Zn	2 ppm	10000 ppm
Cr	1 ppm	10000 ppm	Pb	0.1 ppm	10000 ppm			
Cu	0.1 ppm	10000 ppm	S	0.05%	10%			
Fe	0,01%	40%	Sb	0.1 ppm	2000 ppm			

Das análises químicas resultaram um total de 13433 dados químicos referentes à análise de 278 amostras de solos e 51 amostras duplas de campo, para 36 elementos químicos e 5 parâmetros físico químicos

3.3.2 Determinação da textura dos solos

A textura do solo refere-se à proporção relativa em que se encontram, em determinada massa de solo, os diferentes tamanhos de partículas. Refere-se, especificamente, às proporções relativas das partículas ou fracções de areia, silte e argila na terra fina seca ao ar. É a propriedade física do solo que menos sofre alteração ao longo do tempo. É muito importante na irrigação porque tem influência directa na taxa de infiltração de água, na aeração, na capacidade de retenção de água, na nutrição, como também na aderência ou força de coesão nas partículas do solo [w₉].



(areia: 0.02 – 2mm; silt: 0.002 – 0.02mm; argila: <0.002mm).

Figura 3.3 – Diagrama triangular utilizado para a classificação da textura dos solos. (Diagrama de Atterberg adaptado de [w₉])

A textura dos solos foi determinada utilizando o método do densímetro de “Bouyoucos” dado não haver fisicamente tempo para usarmos o método da crivagem e pipeta de Robinson que é mais demorado. Após dispersão com uma solução de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio, os lotes de areia, limo e argila foram determinadas utilizando o densímetro de “Bouyoucos”. Os resultados expressos em % (Anexo IV) foram posteriormente projectados no diagrama ternário (Figura 3.3).

3.3.2 Determinação do pH, condutividade eléctrica e matéria orgânica nas amostras de solo

Determinaram-se algumas das características físico-químicas dos solos designadamente a condutividade eléctrica (CE) – indicadora da salinidade do solo, a acidez/alcalinidade dos solos (pH) e a matéria orgânica.

3.3.2.1 Medição da reacção do solo (pH)

A reacção do solo (pH) “define-se em função de duas medições de força electromotriz empregando sucessivamente uma solução padrão e a solução a analisar, a temperatura constante,” [COSTA, 2004]. O pH mede o grau de acidez ou alcalinidade do solo, através da concentração de hidrogénio (H^+) na solução, expressa em gramas por litro [INIAP, 2006; INIDA, 1997].

O pH foi analisado em laboratório através do método potenciométrico. O método analítico consistiu em pesar 10g de amostra de solo, juntar 50ml de água destilada e agitar durante 2-3 minutos. A leitura do valor de pH foi realizada na solução sobrenadante com um medidor de pH (aparelho Crison-Hanna - HI 8014) calibrado com duas soluções padrão de valores de pH 4.01 e 7.01 (± 0.01). O registo da temperatura foi efectuado em simultâneo com a determinação dos valores do pH, mediante uma sonda de temperatura incorporada. No anexo IV apresentam-se os valores de condutividade obtidos para as amostras de solo da ilha de Santiago. A reprodutibilidade analítica foi calculada com base nos valores obtidos em amostras duplas.

3.3.2.2 Medição da condutividade eléctrica (CE)

Uma das formas de determinar o teor de sais do solo é através da determinação da condutividade eléctrica. Este parâmetro em geral varia nos solos analogamente aos teores de sais presentes na solução do solo seja por condições naturais ou pela actuação incorrecta de factores de produção. A condutividade eléctrica das amostras de solo foi determinada com apoio de um condutímetro de Cole Parmer (1481- 50 Model) após calibração com uma solução padronizada de cloreto de potássio (KCl, 0.01M), a 25°C seguindo as recomendações de REIMANN et al. (1998). O método analítico consiste em

pesar 10g de amostra de solo, adicionar 20 ml de água desmineralizada (razão 1:2), agitar durante 30 segundos. A leitura fez-se directamente no sobrenadante após 1 hora de repouso. Os resultados foram expressos em mS/cm a 25°C. No Anexo IV apresentam-se os valores de condutividade obtidos para as amostras de solo da ilha de Santiago. A reprodutibilidade analítica foi calculada com base nos valores obtidos em amostras duplas.

3.3.2.3 Determinação do teor de matéria orgânica (MO)

A matéria orgânica é constituída por restos de plantas e de animais, parcial ou totalmente decompostos, e também por seres vivos. No solo os teores de matéria orgânica variam ao longo do tempo. A matéria orgânica acumula-se principalmente à superfície do solo e desempenha um papel múltiplo pois: (a) torna mais fácil trabalhar os solos pesados, facilitando a penetração das raízes, (b) contém e armazena nutrientes como o azoto e o enxofre e também micronutrientes, que cede às plantas à medida que se vai mineralizando e (c) ajuda o solo a reter a água, facilitando a circulação nos solos argilosos e aumentando a capacidade de retenção nos arenosos.

As amostras de solo foram submetidas à digestão por via húmida com uma solução de dicromato de potássio 0.5M, que actua como agente oxidante em meio fortemente ácido, ácido sulfúrico (H_2SO_4), numa estufa a 90°C, durante 90 minutos.

O teor em carbono orgânico foi determinado num espectrofotómetro de absorção molecular, a 645nm (longitude de onda). A leitura foi determinada contra uma curva de carbono orgânico determinado em amostras de terra por titulação do excesso do agente oxidante com um agente redutor (método Tinsley modificado). O teor de carbono orgânico é calculado aplicando o factor de correcção de 1.29 aos resultados obtidos, dado que o ião dicromato oxida apenas 78% do carbono orgânico presente na amostra. O teor de matéria orgânica é calculado multiplicando o teor de carbono orgânico por 1.724. Os resultados são expressos em percentagem (%).

Os teores obtidos foram classificados de acordo com o quadro de classes de teor de matéria orgânica (INIDA, 1977). GARCIA & GONZÁLEZ (2005) realizaram um estudo de comparação de métodos que quantificam o carbono orgânico e constataram que o método colorimétrico, em relação ao método volumétrico, é mais preciso e menos oneroso já que utiliza uma menor quantidade de reagentes. No Anexo IV apresentam-se os teores de matéria orgânica obtidos para as amostras de solo da ilha de Santiago. A reprodutibilidade analítica foi calculada com base nos valores obtidos em 51 amostras duplas.

3.3.3 Determinação da cor nas amostras de solo

A cor é uma das mais importantes características do solo, sendo utilizada para identificar e descrever os solos no campo. No perfil de solo a cor é uma das propriedades morfológicas mais importantes estando, tanto relacionadas com as propriedades físicas, químicas e mineralógicas, como com a classificação dos solos.

Os solos apresentam diferentes cores em dependência, principalmente da natureza da rocha-mãe, da posição que ocupam na paisagem, dos teores da matéria orgânica, dos minerais presentes, da humidade e do tamanho das partículas [CAMPOS & DEMATTÊ, 2004].

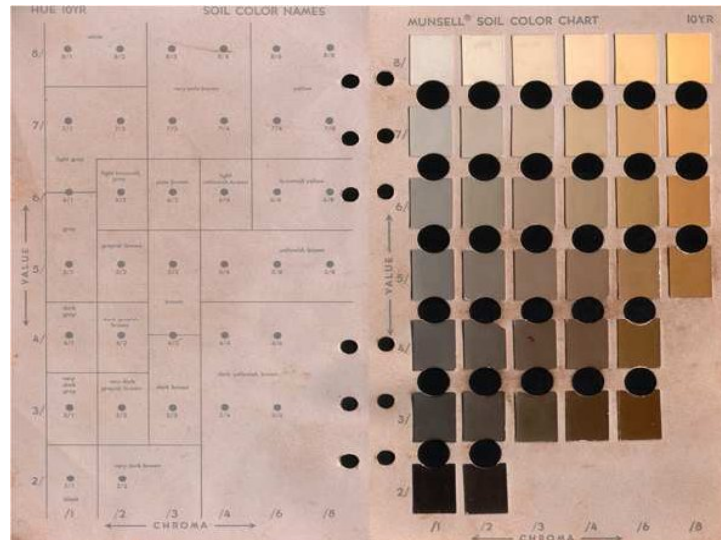
A matéria orgânica confere cores escuras aos horizontes superficiais e em alguns horizontes subsuperficiais (iluviação). Cores vermelhas, amarelas e acastanhadas são atribuídas à presença de óxidos de ferro, enquanto cores acinzentadas estão relacionadas com os ambientes de redução e remoção dos óxidos de ferro, em condições hidromórficas. Cores avermelhadas são atribuídas à presença de hematite e índices de avermelhamento são propostos para quantificar este óxido de ferro em solos [BARRON & TORRENT, 1986]. Solos ricos em quartzo e pobres em matéria orgânica e óxidos de ferro apresentam cores claras e esbranquiçadas [AZEVEDO & DALMOLIN, 2004].

A determinação da cor é feita por comparação visual utilizando a carta de Munsell. Este sistema está baseado na percepção visual, sendo utilizado mundialmente pelos pedólogos devido a sua fácil e rápida aplicação em trabalhos de campo. A anotação de Munsell consiste em especificar a cor por meio de três componentes: *hue* ou matiz, *value* ou tonalidade e *chroma* ou intensidade ou pureza da cor. Os nomes das cores são apresentados pela primeira letra da designação inglesa da cor: R = red = vermelho YR = yellow red = vermelho-amarelo (alaranjado) Y = yellow = amarelo. Entre o vermelho (R) e o amarelo (Y) são marcadas oito divisões. Como cores intermediárias entre estas duas ocorre o (YR) representando 50% de Y e 50% de R. Subdividindo o intervalo entre Y e R temos:

Cores Vermelhas		Cores Vermelho-amarelas			Cores Amarelas		
5 R	7,5 R	2,5 R	5 YR	7,5 YR	2,5 Y	5 Y	7,5 Y
	10 R			10 YR			10 Y

O *hue* ou matiz ou ainda o nome da cor, vem assinalado no topo e à direita de cada página da carta de Munsell (Figura 3.4). O matiz 5,0 R corresponde à cor pura, ou seja,

100% vermelho. O matiz 7,5 R é formado de 87,5% de vermelho e 12,5% de amarelo; o matiz 10 R tem 75% de vermelho e 25% de amarelo; o matiz 2,5 R tem 62,5% de vermelho e 37,5% de amarelo, o matiz seguinte, 5,0 YR, tem 50% de vermelho e 50% de amarelo.



VALUE		MATIZ 10 R					
6/	6/1 CINZENTO AVERME- LHADO	VERMELHO CLARO ACINZENTADO			VERMELHO CLARO		
	6/2	6/3	6/4	6/6	6/8		
5/	5/1	VERMELHO ACINZENTADO			VERMELHO		
	5/2	5/3	5/4	5/6	5/8		
4/	4/1 BRUNO AVERM. ESCURO	VERMELHO ACINZENTADO			VERMELHO		
	4/2	4/3	4/4	4/6	4/8		
3/	3/1	VERMELHO MUITO ESCURO			VERMELHO ESCURO		
	3/2	3/3	3/4	3/6			
2/	2/1 PRETO AVERMEL	2/2	2/3	2/4	2/6	2/8	
<===== INTENSIDADE =====>							

Figura 3.4 – Carta de Munsell utilizada para a determinação da cor de uma amostra de solo.

O *value* ou tonalidade da cor é indicado no sentido vertical por números de 0 a 10, correspondendo, respectivamente, ao preto e ao branco absoluto (Figura 3.4). O *chroma* ou pureza da cor representa diferentes proporções de cinza nos *hue* e varia no sentido

horizontal, de 0 a 8, na representação de Munsell para solos (Figura 3.4). Anotam-se as cores de amostras secas e húmidas. A leitura da cor da amostra húmida é feita imediatamente após o desaparecimento da película líquida formada, ao se adicionar água à amostra seca. Uma vez encontrado na carta o equivalente da cor da amostra de terra, são anotados os *hue*, o *value* e o *chroma* correspondentes os quais compõem uma única expressão como 5 YR 5/3. As cores neutras (acromáticas) são representadas apenas pelo *value*, que se segue ao nome da cor, que é N. Assim, a cor preta de um horizonte é registrada como: N 2 /.

Um detalhe importante na determinação da cor, quando se faz comparação, é a presença de uma boa iluminação e ângulo de incidência de raios solares. As cores de um perfil, devem ser sempre observadas nas mesmas condições de iluminação. Dificilmente a cor da amostra será igual à da carta, anotando-se a cor mais próxima.

Para o efeito foi determinada em condições controladas de laboratório, sobre amostras secas e húmidas, a cor dos solos em 278 amostras por comparação com os padrões existentes na carta de “Munsell”.

3.3.4 Determinação da composição mineralógica

A determinação da composição mineralógica foi realizada num subconjunto de 60 amostras, previamente seleccionadas de modo a garantir a representatividade dos diferentes tipos pedo-litológicos mais importantes.

Nos estudos realizados foi utilizado o método analítico das poeiras cristalinas, sendo gráfico o modo de registo (técnica de difractometria de pós). Para a determinação da composição mineralógica das amostras seleccionadas utilizou-se 1g de amostra seca que foi exposta a um feixe de Raios X (DRX). Para a obtenção dos difractogramas, utilizou-se um difractómetro Philips X'Pert constituído por um gerador MPPc, um goniómetro PW3050 e um microprocessador PW 3040/60 com registo numa impressora. Foi utilizada a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), filtrada (filtro de Ni), com monocromatização não completa. As condições operacionais foram as seguintes: 30 mA, 50 kV, scan contínuo com varrimento entre 2° e 60° , fenda de 1° , um step size de 0.02 (2θ) e um scan step time de 1.05 s.

Os difractogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) que contêm dados estruturais retirados de difractogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores de d_{hkl} correspondentes às diversas difracções ou reflexões, dispostos por

ordem decrescente de valor, bem como as intensidades correspondentes às difracções, para além de outros dados informativos [GOMES, 1990].

Recorreu-se também a tabelas constantes de livros editados por BRINDLEY & BROWN (1980) e ASSUNÇÃO & GARRIDO (1953) para identificação complementar dos difractogramas.

3.4 Controlo estatístico da qualidade dos dados

Os dados geoquímicos encontram-se sempre sujeitos a vários tipos de erros de amostragem e de análise. Minimizar estes erros é pois uma prioridade uma vez que é com base nos dados provenientes das análises químicas que se elaboram os mapas geoquímicos, se tecem considerações acerca dos padrões geoquímicos regionais, eventuais relações entre os elementos, etc [FERREIRA, 2004].

As estratégias adoptadas com vista a avaliar esses erros, atendendo a que a análise química das amostras foi efectuada em cinco fases distintas foram as seguintes:

- ▶ Colheita de duplicados de campo;
- ▶ Divisão de amostras em duas sub-amostras, que foram enviadas para laboratório com referências diferentes;
- ▶ Análise da mesma amostra duas vezes (réplicas analíticas, efectuadas pelo próprio laboratório, aproximadamente 1 em cada 30 amostras);
- ▶ Análise pelo próprio laboratório de 2 padrões (Ref. DS6 e DS7) por cada lote de 30 amostras de solos.

O controlo estatístico da qualidade analítica e da amostragem foi efectuada recorrendo a diversos procedimentos que se apresentam seguidamente.

3.4.1 Cálculo da Reprodutibilidade e Precisão Analítica

A precisão (ou rigor) e a reprodutibilidade foram estimadas com base em padrões certificados pelo “Geological Survey of Canadá”, que foram submetidos a ataque químico igual ao das amostras. O valor da precisão analítica, estimada a partir dos valores do erro relativo (Er), e da reprodutibilidade, avaliada a partir do coeficiente de variação (C) foram calculados de acordo com as seguintes expressões [FERREIRA, 2004]:

$$Er = \left| \frac{\mu - \bar{X}}{\bar{X}} \right| \text{ onde: } Er = \text{Erro relativo em (\%); } \bar{X} - \text{média aritmética das } n \text{ determinações;}$$

μ - teor verdadeiro dos padrões DS7 e DS6;

e

$$C = \frac{s}{\bar{X}} * 100$$

onde: C = Coeficiente de variação em (%); s – desvio padrão calculado a partir da seguinte expressão:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

Os valores obtidos para a precisão analítica e para a reprodutibilidade, calculados a partir da utilização dos padrões DS6 e DS7, são apresentados no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 - Parâmetros estatísticos relativos à análise repetida dos padrões laboratoriais DS6 e DS7.

		Ag	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu
μ	DS6	0.30	1.88	21.4	46.7	17.0	168	5.00	0.84	6.00	11.0	190	123
	DS7	0.89	0.96	48.2	70.0	38.6	370	4.51	0.93	6.38	9.7	163	109
DS6	\bar{X} (DS6)	0.33	1.92	20.6	46.3	16.5	165	4.9	0.85	6.0	10.9	188	124
	C	8.3	0.7	4.9	8.0	6.1	1.3	1.0	1.5	1.4	0.7	0.8	0.7
	Er	15.4	2.1	3.9	0.9	2.9	2.1	1.5	0.2	0.0	0.9	1.7	0.7
DS7	\bar{X} DS7)	0.81	0.96	46.3	60.0	37.7	364	4.49	0.91	5.97	9.6	176	108
	C	7.0	2.0	4.2	18.9	1.8	1.8	1.6	1.9	3.1	1.8	4.6	2.1
	Er	9.0	0.3	4.0	14.2	2.3	1.8	0.4	1.9	6.4	1.3	8.0	0.6

		Fe	Ga	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb
μ	DS6	2.82	6.2	0.23	0.15	14.4	0.58	700	11.7	0.07	24.9	0.08	30.3
	DS7	2.39	4.6	0.20	0.44	12.7	1.05	627	20.9	0.07	56.0	0.08	70.6
DS6	\bar{X} (DS6)	2.4	6.0	0.22	0.16	13.8	0.58	700	11.6	0.07	25.2	0.08	29.2
	C	1.2	0.0	4.3	6.5	3.6	0.9	0.8	0.6	2.6	1.8	7.7	0.6
	Er	0.7	3.2	4.5	3.3	4.5	0.4	0.0	0.9	0.7	1.0	2.9	3.8
DS7	\bar{X} DS7)	2.37	4.5	0.19	0.44	12.4	1.03	614	20.3	0.08	54.5	0.08	68.1
	C	1.1	11.7	2.5	1.6	5.6	1.3	1.5	4.1	2.0	1.7	5.6	1.1
	Er	0.8	2.2	3.5	1.1	2.4	1.8	2.1	3.2	5.2	2.8	2.7	3.6

		S	Sb	Sc	Se	Sr	Th	Ti	Tl	U	W	V	Zn
μ	DS6	-	3.5	3.3	4.4	39.0	3.1	0.08	1.70	6.6	3.44	56.0	143
	DS7	0.21	5.86	2.5	3.5	68.7	4.4	0.12	4.19	4.9	3.8	86	411
DS6	\bar{X} (DS6)	-	3.1	3.3	4.3	40.3	3.0	0.08	1.73	6.5	3.38	57.0	145
	C	-	9.5	0	4.4	2.4	1.7	2.6	2.9	0.9	1.5	1.4	0.9
	Er	-	12.9	0	1.7	3.2	4.0	3.7	1.5	0.8	1.9	1.8	1.0
DS7	\bar{X} DS7)	0.20	5.7	2.6	3.5	71.4	4.4	0.13	4.1	4.9	3.72	85.4	410
	C	2.1	2.4	1.8	4.4	2.7	2.9	2.1	2.0	2.2	3.8	2.2	0.1
	Er	5.7	3.6	4.0	1.4	3.9	0.2	1.3	2.2	0.8	2.1	0.7	1.7

μ - valor verdadeiro ("expected value") tendo em consideração o método de decomposição ácida utilizado no decorrer deste trabalho; \bar{X} - média das leituras realizadas aos padrões (DS6 – 4 leituras) e DS7 (10 leituras); Er – erro relativo em %; C – Coeficiente de variação em %

Da análise do Quadro 3.2 constata-se que os valores médios do coeficiente de variação (C) são baixo (<5%) para as variáveis Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Th, U, W, V e Zn, enquanto as variáveis Ag, Au, B, K, P, Sb apresentam pontualmente valores superiores a 5%. O valor de coeficiente de variação da variável S não foi calculado em virtude do “valor verdadeiro” para esta variável (0.03%) ser inferior ao limite de detecção do método (0.05%).

Os valores de precisão dados pelo erro relativo (Er) são baixos (<5%) para a maioria dos elementos, com excepção das variáveis Ag, Au e Sb. Dado que o padrão sofre o mesmo tratamento que as amostras de cada vez que é analisado (não é analisada uma única solução), os valores do coeficiente de variação reflectem não só os erros instrumentais mas também os erros inerentes à preparação física das amostras [FERREIRA, 2004].

Os valores elevados de erro relativo (Er) e do coeficiente de variação (C) para as variáveis Ag e Sb poderão ser atribuídos ao facto do “valor verdadeiro” para o padrão (DS6) ser próximo do limite de detecção do método analítico.

3.4.2 Análise de variâncias (total, de amostragem e analítica)

Para a realização deste estudo foi considerado um conjunto de 51 amostras de rotina e as respectivas amostras duplas.

Nas figuras 3.5 a 3.9 apresentam-se os diagramas de dispersão entre as amostras de rotina e as amostras duplas de campo (duplicado).

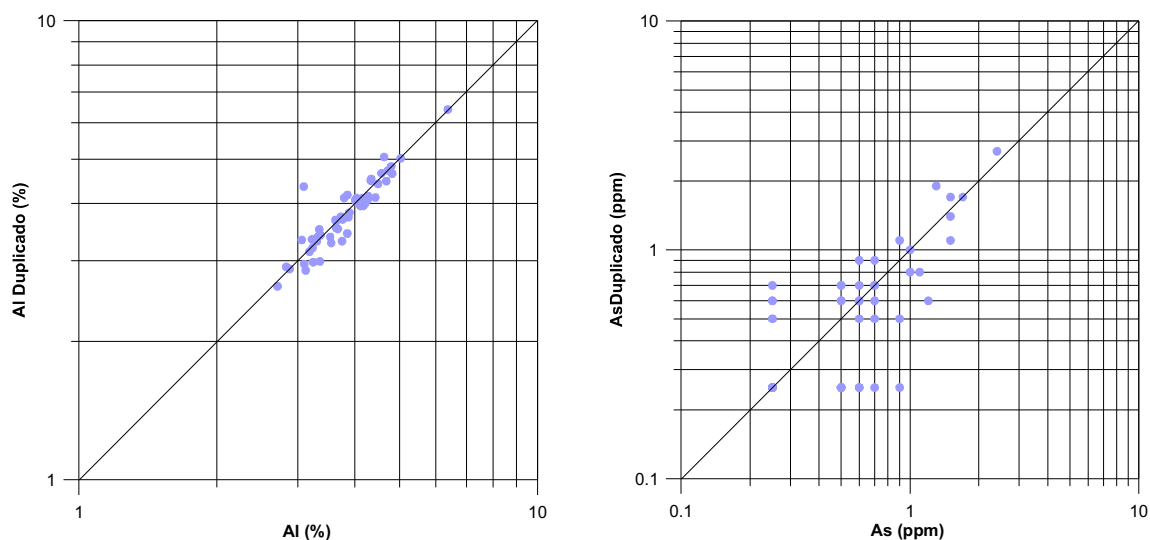


Figura 3.5 - Diagramas de dispersão dos teores de Al e As das amostras de rotina e dos respectivos duplicados

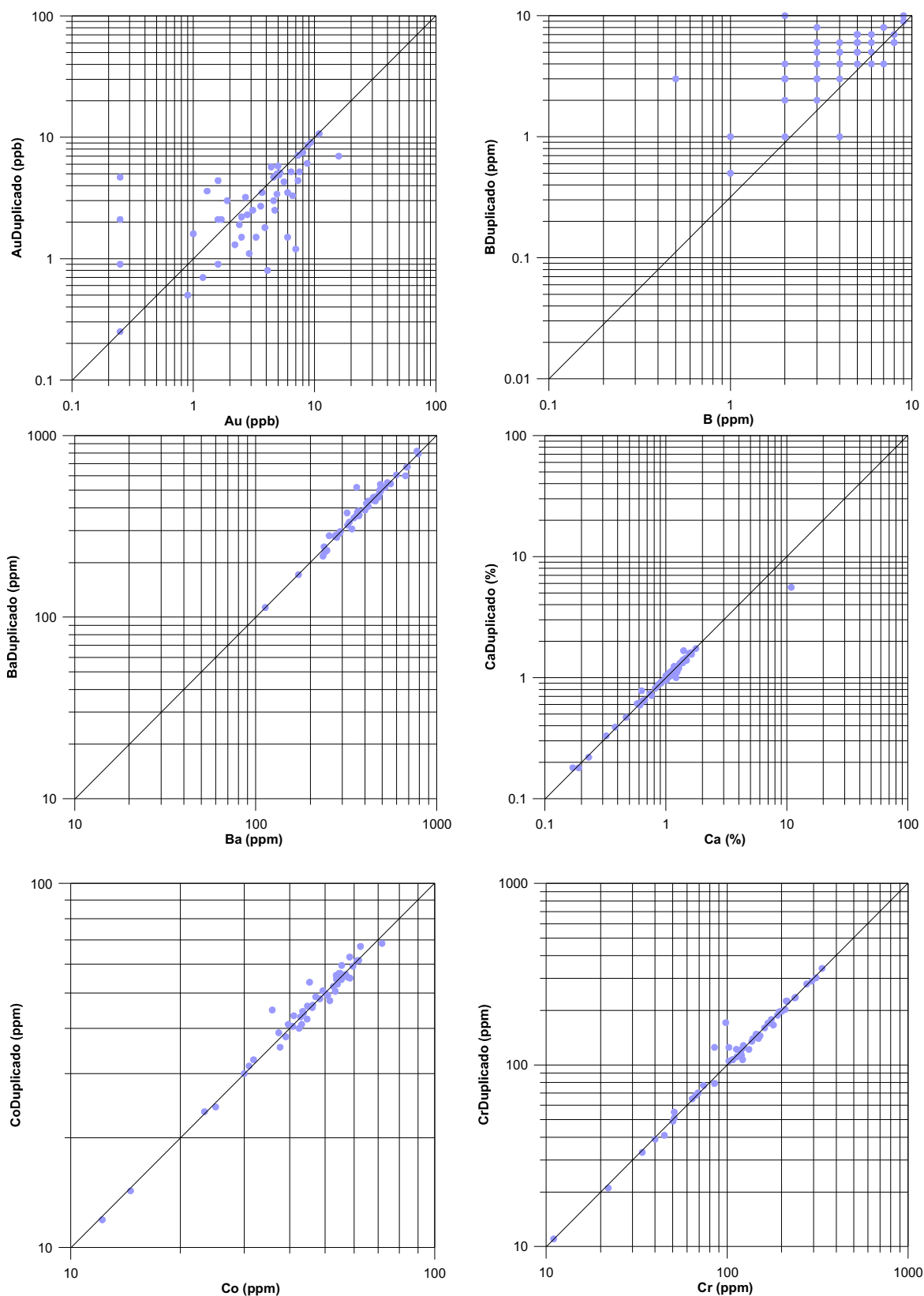


Figura 3.6 - Diagramas de dispersão dos teores de Au, B, Ba, Ca Co e Cr das amostras de rotina e dos respectivos duplicados

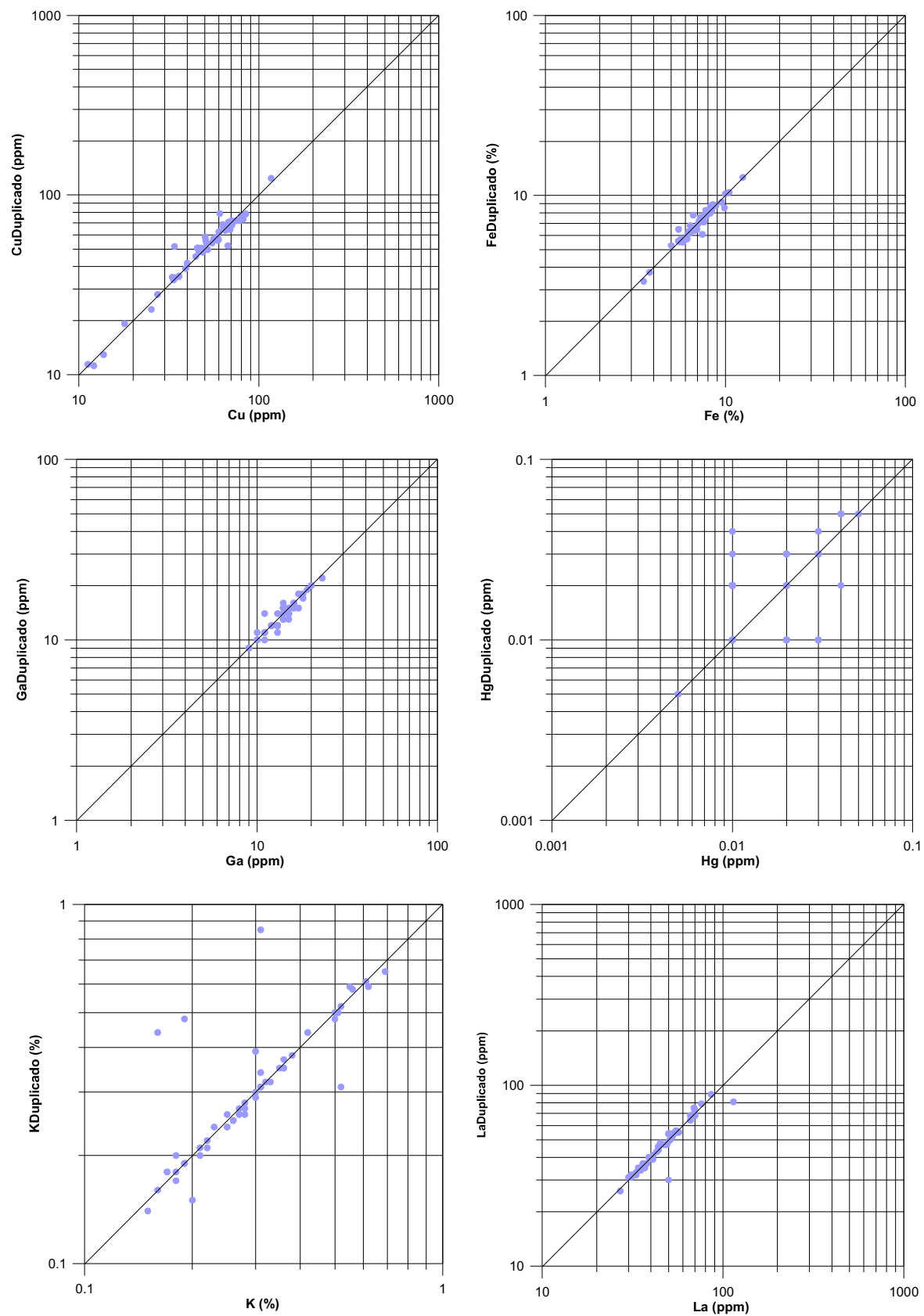


Figura 3.7 - Diagramas de dispersão dos teores de Cu, Fe, Ga, Hg K, e La das amostras de rotina e dos respectivos duplicados

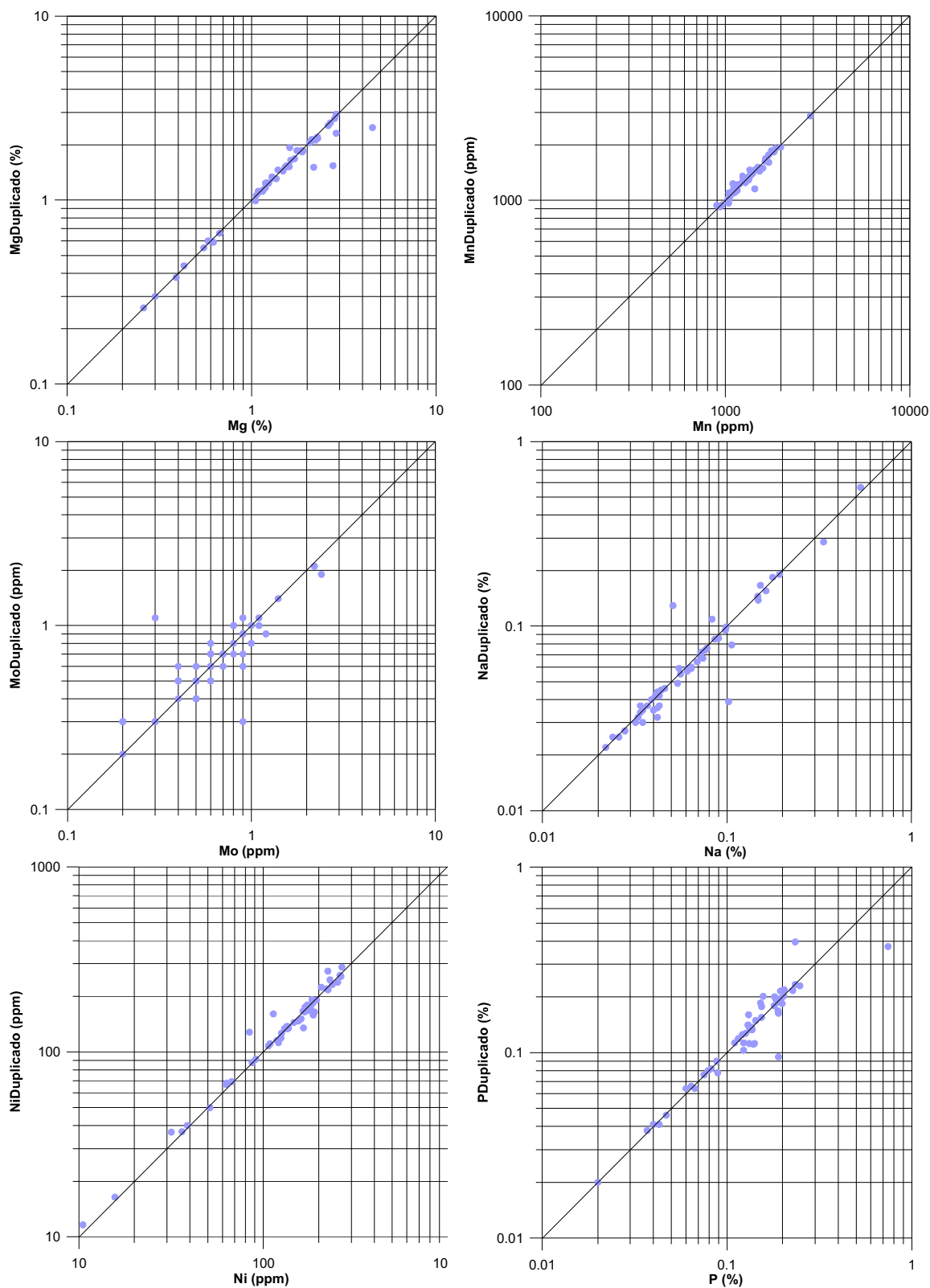


Figura 3.8 - Diagramas de dispersão dos teores de Mg, Mn, Mo, Na, Ni e P das amostras de rotina e dos respectivos duplicados

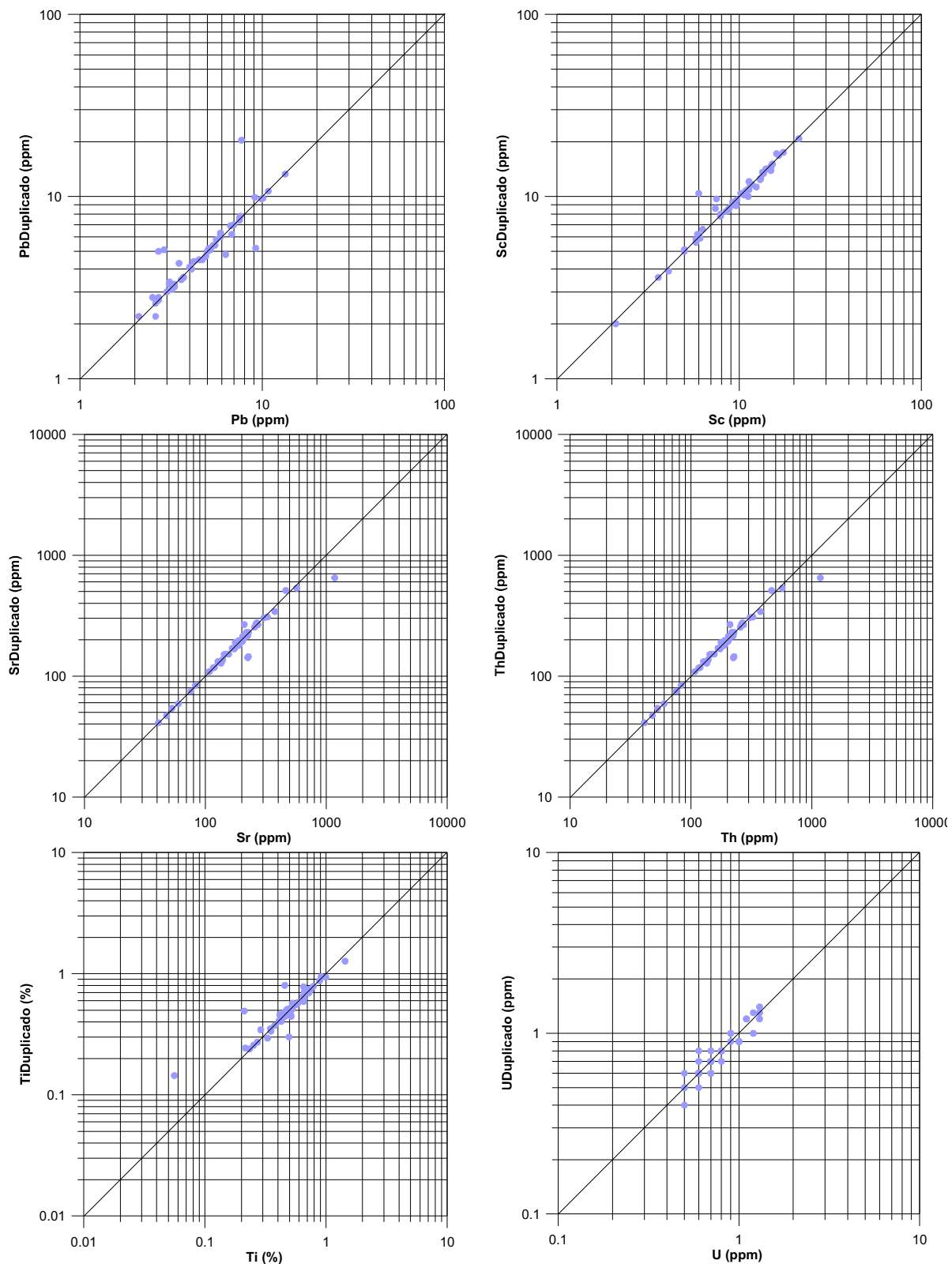


Figura 3.9 - Diagramas de dispersão dos teores de Pb, Sc, Sr, Th, Ti e U das amostras de rotina e dos respectivos duplicados

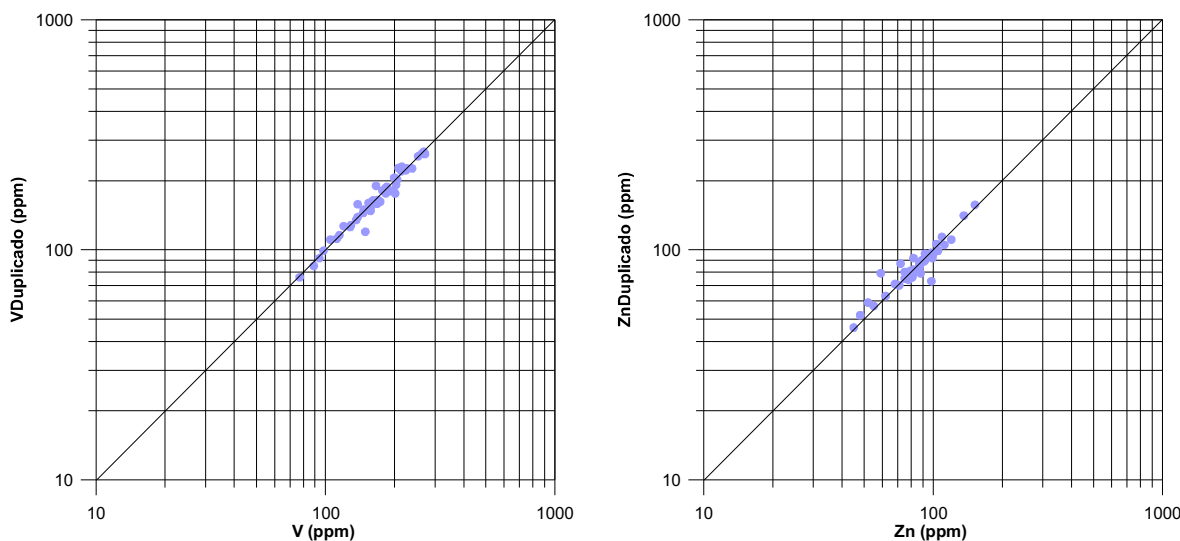


Figura 3.10 - Diagramas de dispersão dos teores de V e Zn das amostras de rotina e dos respectivos duplicados

Da análise das figuras podemos constatar que para alguns elementos existe uma grande percentagem de amostras com teores inferiores ao limite de detecção (>50% para Sb e Tl; 80% para Bi, Cd, W e Se e 100% para Ag e S), motivo pelo qual não se apresenta os respectivos diagramas de dispersão.

Para alguns elementos (ex. As, Au, Hg e Mo), o método analítico escolhido parece ter pouca sensibilidade para amostras com teores próximos do limite de detecção, representada por um desvio à linearidade próximo da origem.

Os diferentes pares de dados (amostras de rotina/duplas de campo e duplas de campo/duplas analíticas) foram sujeitos a uma análise de variâncias [GARRETT, 1969, 1973, 1983; DAVIS, 1986; MIESCH, 1978; RAMSEY, 1993 e DEMETRIADES & VOLDEN 1997; FERREIRA, 2000] a partir de dados normais, excepto para as variáveis B, Ba, Cu, Mn, Ni, Sr, V e Zn uma vez que estas variáveis apresentam distribuição lognormal [GARRETT, 1969; REIS, 1997a]. As fórmulas utilizadas foram [FERREIRA, 2004]:

$\sigma_D^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_{1i} - \bar{X}_{2i})^2$	$F_1 = \frac{\sigma_D^2}{\sigma_{SA}^2}$	<p>Sendo: σ_D^2 = Variância total dos dados σ_{SA}^2 = Variância de amostragem e analítica σ_S^2 = Variância de amostragem σ_A^2 = Variância analítica X_{1i} = Teor na amostra de rotina i X_{2i} = Teor no duplicado de campo i; \bar{X}_{2i} = média dos N duplicados de campo X_{3i} = Teor no duplicado analítico i V_N % = Variância relativa natural dos dados V_{SA} % = Variância relativa de amostragem e analítica V_A % = Variância relativa analítica V_S % = Variância relativa de amostragem</p>
$\sigma_{SA}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(X_{1i} - X_{2i})^2}{2}$	$F_2 = \frac{\sigma_{SA}^2}{\sigma_A^2}$	
$\sigma_A^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(X_{2i} - X_{3i})^2}{2}$	$V_N \% = \frac{\sigma_D^2 - \sigma_{SA}^2}{\sigma_D^2} 100$	
$\sigma_S^2 = \sigma_{SA}^2 - \sigma_A^2$	$V_{SA} \% = \frac{\sigma_{SA}^2}{\sigma_D^2} 100$	
	$V_A \% = \frac{\sigma_A^2}{\sigma_D^2} 100$	
	$V_S \% = \frac{\sigma_S^2 - \sigma_A^2}{\sigma_D^2} 100$	

Os resultados relativos à análise de variâncias são apresentados no Quadro 3.3.

A variância de amostragem (σ_s^2) apresenta valores pelo menos duas vezes mais elevados que a variância analítica (σ_a^2) para o Al, Ba, Ca, Co, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sc, Sr, Th, Ti, V e Zn, o que evidencia a possibilidade de existir alguma heterogeneidade entre os pares de amostras. Pelo contrário, a variância analítica é superior à variância de amostragem para o Au, B, Cr e Pb. O cálculo das variâncias permitiu fazer uma análise de variâncias através do cálculo dos quocientes F1 e F2.

Quadro 3.3 – Estatísticos referentes ao controlo de qualidade com base em 51 amostras duplas de campo e 13 duplicados analíticos.

	σ_D^2	σ_{sa}^2	F1	σ_a^2	F2	σ_s^2	V_N	V_{sa}	V_a	V_s
Al	0.471	0.033	14.18	0.006	6.09	0.028	92.95	7.05	1.16	5.89
As	0.237	0.032	7.29	(a)	(a)	(a)	86.27	13.73	(a)	(a)
Au	7.428	1.653	4.49	1.06	1.55	0.588	77.72	22.28	14.35	7.93
B	0.055	0.016	3.35	0.012	1.43	0.005	70.13	29.87	20.99	8.88
Ba	0.027	0.000	175.79	0.000	2.88	0.000	99.43	0.57	0.20	0.37
Ca	0.164	0.000	152.71	0.000	3.41	0.001	99.35	0.65	0.19	0.46
Co	147.95	1.588	93.18	0.448	3.54	1.140	98.93	1.07	0.30	0.77
Cr	6282.9	6.853	916.81	5.859	1.17	0.994	99.89	0.11	0.09	0.02
Cu	0.043	0.000	106.00	(a)	(a)	(a)	99.06	0.94	(a)	(a)
Fe	2.873	0.043	67.13	0.001	4.37	0.033	98.51	1.49	0.34	1.15
Ga	8.707	0.477	18.26	0.154	3.10	0.323	94.52	5.48	1.77	3.71
Hg	0.000	0.000	3.49	(a)	(a)	(a)	71.35	28.65	(a)	(a)
K	0.019	0.004	5.29	0.000	233.02	0.004	81.09	18.91	0.08	18.83
La	201.70	1.464	137.74	0.000	2.38	0.849	99.27	0.73	0.31	0.42
Mg	0.456	0.000	509.22	0.615	1.27	0.000	99.80	0.20	0.16	0.04
Mn	0.010	0.000	47.57	0.000	8.72	0.000	97.90	2.10	0.24	1.86
Mo	0.179	0.011	15.02	0.000	2.22	0.007	93.34	6.66	2.99	3.66
Na	0.008	0.000	146.43	0.005	44.70	0.000	99.32	0.68	0.02	0.66
Ni	0.071	0.000	270.32	0.000	3.27	0.000	99.63	0.36	0.11	0.25
P	0.003	0.000	16.68	0.000	17.95	0.000	94.00	6.00	0.33	5.66
Pb	6.515	0.209	31.24	0.000	1.60	0.078	96.79	3.21	2.00	1.20
Sc	17.214	0.119	1.67	0.130	3.74	0.088	99.30	0.70	0.19	0.51
Sr	0.061	0.000	108.26	0.032	13.18	0.001	99.07	0.93	0.07	0.85
Th	1.416	0.016	90.78	0.007	2.25	0.009	98.90	1.10	0.49	0.61
Ti	0.050	0.002	24.37	0.000	23.53	0.002	95.89	4.10	0.17	3.93
U	0.051	0.002	29.26	(a)	(a)	(a)	96.58	3.42	(a)	(a)
V	0.017	0.000	118.05	0.000	4.42	0.000	99.15	0.85	0.19	0.85
Zn	0.009	0.000	23.25	0.000	4.56	0.000	95.70	4.30	0.94	3.36

Os valores críticos: F1 = 1.67 (50 e 51 graus de liberdade); F2 = 2.53 (12 e 13 graus de liberdade) para um grau de significância de 5%. (a) – não foi possível calcular os parâmetros.

A razão entre σ_D^2 e σ_{sa}^2 , denominada por F1 do teste de Snedcor deve ser tão grande quanto possível (superior a 4.0, GARRETT, 1969), indicando que os erros analíticos e de

amostragem são significativamente inferiores à variabilidade regional, para um grau de confiança de 95% [FERREIRA, 2004].

Os valores $F1_{\text{calculados}}$ (Quadro 3.3) para os elementos analisados são claramente superiores ao valor de $F_{\text{crítico}}$, obtido através das tabelas da distribuição F [DAGNELIE, 1973, DAVIS, 1986] para 50 e 51 graus de liberdade (respectivamente do numerador e denominador da razão) e para todos os níveis de significância. Apenas a variável Sc se aproxima do valor de $F_{\text{crítico}}$ (1.67). Estes resultados asseguram que os dados obtidos para estes elementos podem ser utilizados na posterior elaboração de mapas geoquímicos. De modo semelhante ao anterior, calculou-se F2 como sendo a razão entre σ_{sa}^2 e σ_a^2 , com o objectivo de verificar se o erro ligado somente à análise era significativamente mais pequeno que o erro analítico e de amostragem. As variáveis Au, B, Cr, Mg, Mo e Th apresentam valores de F2 mais baixos que o valor de F evidenciando a existência de erros associados à análise destes elementos. A figura 3.11 apresenta-se os valores de reprodutibilidade calculada a partir da seguinte expressão:

$$R_{SA} (\%) = \frac{1.98 \sigma_{SA}}{\bar{X}_2} * 100 \quad \text{onde: } R_{SA} - \text{reprodutibilidade ligada à amostragem e análise;}$$

\bar{X}_2 é a média dos teores nas 51 amostras duplas de campo.

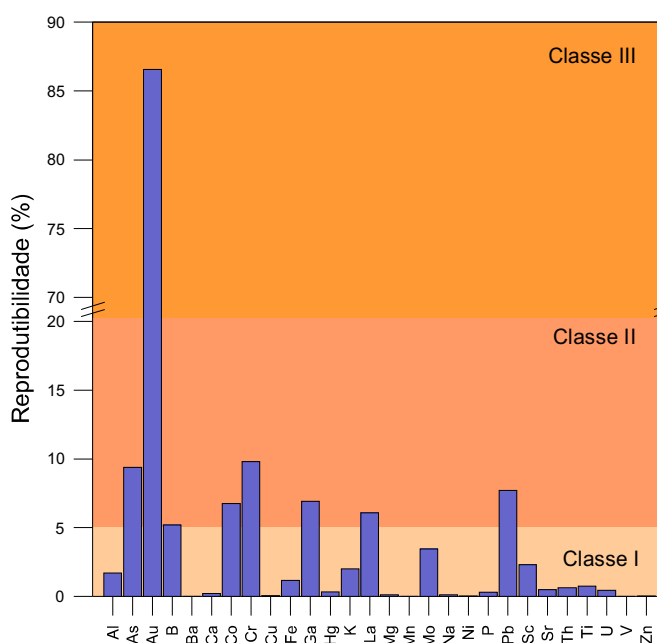


Figura 3.11 – Reprodutibilidade analítica das variáveis Al, As, Au, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V e Zn para um grau de significância de 95%. Classe I: perfeitamente reprodutíveis; Classe II: reprodutíveis; Classe III: não reprodutíveis.

Considerando os resultados analíticos, para um nível de significância de 95%, constata-se que as variáveis Al, B, Ba, Ca, Cu, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sc, Sr, Th, Ti, U, V e Zn se enquadram na classe de resultados perfeitamente reprodutíveis, enquanto as variáveis As, B, Co, Cr, Ga, La, Pb se enquadram na classe de valores reprodutíveis. A variável Au é a única que se posiciona na classe III (valores não reprodutíveis). Este comportamento é justificado pelos valores extremamente baixos registados nas amostras.