



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas - SQE



MAPEAMENTO GEOQUIMICO DE SOLOS CONTAMINADOS POR METAIS (Pb, Zn, As e Cu), SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO, BAHIA,

Ladyanne Pinheiro Asevedo

Cruz das Almas
2012

MAPEAMENTO GEOQUIMICO DE SOLOS CONTAMINADOS POR METAIS (Pb, Zn, As e Cu),SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO, BAHIA,

Ladyanne Pinheiro Asevedo

Dissertação submetida à banca de defesa como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Solos e Qualidade pelo Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas,,

Orientador: Prof^a, Dr, Thomas Vicent Gloaguen

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
LADYANNE PINHEIRO ASEVEDO**

Prof, Dr, Thomas Vincent Gloaguen
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB
(Orientador)

Prof, Joselisa Maria Chaves
Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS

Prof, Sérgio Roberto Lemos de Carvalho
Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrário - EBDA

Ao meu avô Antônio (In memoriam)
Aos meus pais, Romário e Ana
Aos meus irmãos Osmário e Rafael

Às comunidades de Santo Amaro da Purificação e entorno,

Dedico

AGRADECIMENTOS

À DEUS, Senhor da minha vida, Companhia constante em todos os momentos,

Agradeço à NATUREZA pela sua engenhosidade e sua complexidade, razão do meu encanto, que com seus detalhes tornou os trabalhos de campo muito mais prazerosos,

À minha família, apoio e conforto sincero nos momentos difíceis, Ao amor dedicado à distância e todo suporte humano e material, Aos meus pais, Romário e Ana por me apoiarem em minhas decisões e aos meus irmãos Marinho e Rafinha pelo carinho incondicional,

Aos meus tios, em especial à Tia Ana Maria pelo cuidado e ajuda em tudo, à todos os meus primos, que são “muitos”, Amo vocês,

Aos mestres que passaram pela minha vida e que me fizeram acreditar que eu era capaz, lembro de todos, desde a professora Guadalupe da Alfabetização, aos professores da Graduação, em especial ao Professor Evandro Diniz da Escola de Agronomia da UEMA – Universidade Estadual do Maranhão, que é o meu maior incentivador do início da graduação aos dias de hoje,

À Universidade Federal do Recôncavo Baiano, pela abertura do Mestrado em Solos e por ter me dado a oportunidade de ser da primeira turma do Programa de Pós Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da instituição,

Ao Programa de Pós-graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas, em especial aos professores: Oldair, Luciano, Jacira e André, por sempre demonstrarem apoio e ajudarem no que foi preciso, Pelas conversas, incentivos e momentos de descontração,

A CAPES pela bolsa de estudos sem a qual, não poderia realizar este sonho e vim de tão longe,

Ao meu orientador Dr, Thomas Vicent Gloaguen, pela orientação competente e por não me deixar desanimar, pela paciência e profissionalismo,

Ao Dr, Jorge Gonzaga pela estima e atenção dedicadas como coordenador do Curso de Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas,

À Equipe do laboratório de Metais Traços, em especial aos estagiários Alessandro Resende e Carolina Couto, pela amizade, apoio e companheirismo, À Jailson Peixoto pelo auxílio e amizade nos trabalhos, À Marcela pela atenção nas análises e pela ajuda sempre bem-vinda, nos trabalhos ou pela vida, Às risadas compartilhadas, com Capela, Marcos, Kelly e Tâmara,

Às minhas chumbicas : Sara e Mônica que me ajudaram muito em momentos difíceis e com a adaptação à vida nova,

Aos Técnicos de Laboratório: Tati, Lori, Verônica, Renata, Marcos, Lene, pelo suporte nos trabalhos, Ao Mario, por toda a hospitalidade dedicada na Universidade Federal de Viçosa durante a leitura das amostras,

Aos Professores Walter e Jaime da Universidade Federal de Viçosa, pela acolhida na Universidade e à todo o departamento de Solos, pelos momentos de descontração,

À equipe de Microbiologia do Bloco L, que me auxiliaram no preparo das minhas amostras, em especial à Dani, Jose e Jack, Valter, Diogo e Marcos, À Fenícia e Família pela sua acolhida no Natal,

Aos amigos distantes e aos próximos que fizeram todos os momentos especiais e que me ajudaram a chegar no lugar em que estou hoje, Aos telefonemas de Daci, Tâmara, Naiara, Anna Paula, as conversas com Deivyd, aos encontros em São Luís e ao carinho a mim dedicados,

Ao carinho de Érico, em levantar minha moral e fazer eu me sentir a melhor das criaturas, por ter me apresentado o “Mar”,

A toda a família de Bruno Luigi que me acolheram em minha chegada à Bahia,

À Nita, Carlinhos, Kaíque e à Dona Carminha, meus vizinhos em Cruz das Almas, que foram anjos em minha vida, uma verdadeira família que me fez sentir-me em casa nos momentos mais difíceis, Amo vocês,

Ao Sr, Adailson Moura (Pelé) da Avicca – Associação das Vítimas da Contaminação por Chumbo, Cádmiio, Mercúrio e outros elementos químicos, pela disposição em ajudar no projeto e pelas valiosas informações acerca da região,

“ Pior do que da falta de recursos é a miséria da falta de vontade”

(Ramon Cajal)

SUMARIO

INTRODUÇÃO	12
1. REFERENCIAL TEORICO	14
1) CASO DE SANTO AMARO	14
2) CONTAMINCAO AMBIENTAL	16
3) COMPORTAMENTO DOS METAIS NO SOLO	17
2. MATERIAL E MÉTODOS	21
1) Área de Estudo	21
a. Localização da área contaminada	21
Figura 1 – Mapa de Localização da Área de Estudo	22
b. Vegetação, uso da terra, solos e formações geológicas	22
2) Coleta das amostras	23
3) Técnica de amostragem, tratamento e análise das amostras	33
a. Coleta das amostras	33
b. Tratamento das Amostras	33
c. Análises Químicas e Físicas	34
d. Tratamento estatístico e geoestatístico e geração de mapas geoquímicos	35
4) Índices de poluição: fatores de enriquecimento, índice de geoacumulação e índice de carga poluidora para os metais Pb, As, Cu e Zn	38
a. Fator de enriquecimento	38
b. Determinação do Índice de Geoacumulação (I_{GEO})	39
c. Índices globais de poluição	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
1) Considerações sobre a variabilidade do conjunto amostral	41
2) Propriedades químicas gerais do solo: pH, acidez, matéria orgânica, bases trocáveis	43
a. pH e alumínio trocável	43
b. CTC	44
c. Saturação por bases (V%)	45
d. Matéria Orgânica (M.O)	45
3) Metais	49
a. Zinco	49
b. Chumbo	49
c. Cádmio	53
d. Arsênio	53
e. Cobre	53
4) Correlações entre os atributos químicos do solo	54

5) Mapas de contaminação do solo por elementos-traço metálicos (As, Cd, Cu, Pb e Zn)	58
a. Cobre	63
b. Arsênio	63
c. Cádmio	63
d. Zinco	69
e. Chumbo	69
6) Índice de Geoacumulação (I_{GEO}) e Grau de contaminação modificado (mC_d)	71
CONCLUSÃO	78
ANEXO	79
REFERÊNCIAS	88

MAPEAMENTO GEOQUIMICO DE SOLOS CONTAMINADOS POR METAIS (Pb, Zn, As e Cu), SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO, BAHIA,

Autora: Ladyanne Pinheiro Asevedo

Orientador: DSc, Thomas Vicent Gloaguen

A área urbana de Santo Amaro da Purificação é altamente poluída por metais, sobretudo por chumbo, devido aos resíduos causados pelo funcionamento durante 33 anos de uma usina metalúrgica. O objetivo deste trabalho foi avaliar a amplitude da contaminação dos solos por metais na área rural em torno da cidade de Santo Amaro, bem como estudar as relações com constituintes dos solos. Para avaliar os solos foram estabelecidos 49 pontos de amostragem numa malha regular de 24km x 24km, coletando nas profundidades de 0-5 e 30-60 cm. As amostras foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2mm e preparadas para análises químicas através da abertura ácida (HNO₃) pelo método SW-846-3051 – USEPA (1998), A quantificação dos metais foi realizada por espectrometria de emissão óptica – ICP-OES. As concentrações de metais encontrados foram comparados com os valores orientadores estabelecidos pela resolução do CONAMA 344-04 e utilizados na geração e mapeamento dos índices de geoacumulação nos softwares gs+ 7 e Surfer 8, Arc Gis 9,3. Os solos derivados dos arenitos grossos a fina (com presença de caulinita) da formação geológica Barreiras, apresentaram as menores médias dos atributos dos solos no perfil de 0 a 5 cm, em contraste com os solos derivados dos folhelhos e arenitos finos do grupo Santo Amaro, onde constatou-se contribuições tanto litológicas como antrópicas no teor dos metais no solo. Para os grupos pedológicos, os maiores valores de médias encontradas estão entre as classes de Vertissolos e Argissolos, também associados ao grupo Santo Amaro. Foi verificado que toda a área rural amostrada esta com índice de poluição superior ou igual a moderado.

ABSTRACT

The urban area of Santo Amaro da Purificação is highly polluted by metals, especially lead, due to residues of lead smelter metallurgy during 33 years. The purpose of the study was to evaluate the amplitude of the soil contamination within the rural area around the city of Santo Amaro, and study the relationship with soil constituents. Forty-nine sampling locals were obtained from a regular 24 km x 24 km grid, and the soil was collected at 0-5 and 30-60 cm soil depth. The samples were air-dried, sieved at 2 mm and acid HNO₃ digestions (method SW-846-3051 – USEPA, 1998) were performed to obtain the pseudo-total metal contents. Metal quantification was realized by ICP-OES. Concentrations were compared with those settled by CONAMA 344-04, and were used for constructing geochemical maps and pollution maps with gs+ 7, Surfer 8 and Arc Gis 9,3 softwares. The soils derived from the coarse to fine sandstones (with kaolinite) of the Barreiras geologic formation, showed the lower means for main soil chemical attributes at 0-5 cm soil depth, contrasting with soils formed from claystones and fine sandstones of the Santo Amaro group, where both lithogenic and anthropogenic origin were observed. Regarding the soil classes, the higher metal concentrations were found in the Vertisols and clay Oxisols, derived from Santo Amaro group. A whole contamination, moderate or higher, was identified in the sampled rural area.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados ocorrem naturalmente no solo em baixas concentrações e em alguns casos em níveis considerados como tóxicos. Quando estes elementos são derivados de fontes antropogênicas, entram no ambiente seguindo os ciclos biogeoquímicos normais tendendo a se acumular e permanecer nas camadas superficiais de solo que corresponde à parte biologicamente mais ativa (ROMERO *ET al*, 2003; VOUTSA *et al*, 1996).

A acumulação e persistência de elementos no solo modificam o estado químico do mesmo, alterando sua composição normal e produzindo a superação das concentrações normalmente encontradas na natureza, causando a contaminação do meio. Em contraste com contaminantes orgânicos não persistentes, os metais pesados não são degradáveis e, apesar de apresentar alguma mobilidade no meio ambiente, a contaminação do solo por este tipo de elementos é relativamente estável e persistente ao longo do tempo (BALDRIAN, 2010).

A questão da contaminação do solo tem sido objeto de grande estudo em diversos países ao longo dos anos, a idéia de que o solo serviria de depósito para o armazenamento de resíduos está sendo reavaliada e descartada pela comunidade científica, pois geram impactos ao meio ambiente e à saúde das pessoas. Isto tem mobilizado os esforços de pesquisadores em conhecer a interação dos solos com esses contaminantes em seus diversos compartimentos e atributos químicos e físicos, com o intuito de recuperar o que já foi degradado e prevenir o aumento da contaminação em regiões que ainda não foram degradadas.

A cidade de Santo Amaro da Purificação, localizada a cerca de 80 km da capital Salvador, no estado da Bahia, vêm sofrendo ao longo de mais de 30 anos as consequências do impacto causado pelo mal uso do solo e por falta de comprometimento de indústrias como a COBRAC - Companhia Brasileira de Chumbo na destinação de seus resíduos gerados a partir do beneficiamento do

minério, na fabricação de lingotes de chumbo. A empresa deixou como passivo ambiental toneladas de escória amontoadas (490,000 toneladas) nas dependências da fábrica, em local com declive topográfico em direção ao curso do rio Subaé, contaminando flora, fauna, cursos d'água. Diversos trabalhos foram realizados dentro da área contaminada, na área da saúde e outros na questão ambiental, com o intuito de contribuir com dados e fornecer subsídios sobre o local e direcionar medidas de controle e prevenção de contaminação de ecossistemas da região, tomando por ponto central a antiga chaminé da fábrica, percorrendo um raio de mais de 20 km.

O presente trabalho tem como avaliar o impacto da atividade industrial na contaminação dos solos por metais e verificar a sua correlação com atributos do solo e as formações geológicas, no intuito de identificar com mais amplitude e precisão a contaminação por Pb, Zn, As, Cd e Cu na área rural de Santo Amaro da Purificação.

1. REFERENCIAL TEORICO

1) CASO DE SANTO AMARO

Devido à elevada toxicidade e à persistência no ambiente, o Pb tem despertado grande preocupação entre os metais pesados, sendo classificado como o segundo elemento mais perigoso no ambiente, atrás do arsênio, conforme lista de prioridades da agência de proteção ambiental americana (ATSDR, 2009; Torri & Lavado, 2009).

Em Santo Amaro da Purificação, no estado da Bahia, desde os anos 1960-1970, a população, instituições públicas e sociedade, têm conhecimento do passivo ambiental e de suas consequências deixadas ao meio ambiente e saúde humana pela Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), de capital francês e nacional, originalmente subsidiada pelo grupo Penarroya, que beneficiou, dos anos 1960 a 1993, a galena (PbS) presente no minério oriundo de uma mineração de chumbo no município de Boquira na Chapada Diamantina, visando a produção de lingotes de chumbo.

Esta mesma empresa, explorou o Vale do Ribeira entre os estados de São Paulo e Paraná até a década de 90 com intensas atividades mineradoras e metalúrgicas, quando a empresa, a Plumbum e as últimas minas de chumbo fecharam, deixando um enorme passivo ambiental. Portanto, essa região tornou-se alvo de diversos trabalhos relacionados à contaminação por metais, principalmente chumbo e arsênio, (RODRIGUES, 2008)

Assim como no vale do Ribeira, a área da fábrica, bem como a cidade de Santo Amaro e sua população, estão submetidas até hoje a múltiplas pesquisas por diversas instituições nacionais e internacionais. Assim diversas metodologias, diferentes sujeitos de investigação e diferentes compartimentos ambientais, foram e estão sendo avaliados.

Segundo Anjos, (1998), a COBRAC, produziu e depositou 490,000 t de escória contaminada com metais pesados – sobretudo chumbo (Pb) e cádmio

(Cd). Além da deposição destes resíduos nas áreas de suas instalações, a escória também foi utilizada para pavimentar logradouros públicos e pela população de Santo Amaro para aterrar pátios e fundações de casas. A fábrica também gerou a contaminação em cursos d'água, a mesma localizando-se nas imediações do rio Subaé. Os efluentes líquidos da fábrica eram despejados no rio sem tratamento algum e a mesma utilizava tecnologias que não previam o controle seguro sobre os efluentes líquidos e gasosos (ANJOS, 2003).

Finalmente, uma importante fonte de contaminação foi o material particulado emitido pela chaminé que também poluiu por dispersão a atmosfera da região, contaminando solos, vegetação e lençóis freáticos, provavelmente numa área muito extensa. Essa contaminação do solo já foi detectada num raio de aproximadamente 4 km de raio em torno da cidade de Santo Amaro (Machado et al., 2010), tendo como consequência translocamento nas plantas cultivadas e aporte constante do poluente no rio Subaé por erosão laminar (Yin et al., 2010; Zhang et al., 2010). Diversos trabalhos foram publicados indicando contaminação dos solos em quase toda a totalidade da área urbana em concentrações que excedem os valores de referência normativos ($72,0 \text{ mg kg}^{-1}$ - CONAMA) que definem a qualidade de um solo (SÃO PAULO, 2009).

O solo da região, denominado localmente de massapé, é formado predominantemente por argila (esmectita) oriunda dos folhelhos do grupo geológico Santo Amaro, que tem como característica peculiar a alta capacidade de adsorção de metais (MACHADO, 2002). Por outro lado, as fortes precipitações na região provocam erosão e dispersão das argilas nas águas superficiais de escoamento, podendo levar junto grandes quantidades de poluentes nos corpos hídricos. Considerando a área altamente contaminada próxima a usina Plumbum, de no mínimo 50 km^2 (área contaminada de 4 km de raio comprovada por Machado, 2010) e possivelmente 300 km^2 (área de 10 km de raio), essa continua fonte de poluição difusa por escoamento superficial deve ser monitorada por desenvolver um plano de ação eficaz na escala regional. De acordo com os dados de Machado (entre 72 a 900 mg kg^{-1} de chumbo no solo), e considerando uma erosão laminar de solo de 5 t/ha/ano

(sendo que esse valor pode chegar a 20/30 t/ha), estima-se um possível transporte anual de 5 toneladas de chumbo até os corpos hídricos.

2) CONTAMINCAO AMBIENTAL

Uma área contaminada pode ser definida como um local ou terreno onde há introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural, que leva a uma concentração daquela substancia superior ao seu valor natural (background). A poluição pode ocorrer caso haja alteração na fisiologia dos organismos (fauna ou flora) e nas funcionalidades do ecossistema. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados por diferentes vias, como o ar, o próprio solo, águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores. A questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados, principalmente nos Estados Unidos e na Europa, (CETESB, 2007).

O solo foi considerado por muito tempo um receptor ilimitado de materiais descartáveis, como o lixo doméstico, os efluentes e os resíduos industriais, com base na suposição de que este meio apresenta uma elevada capacidade de atenuação das substâncias nocivas presentes, que levaria ao saneamento dos impactos criados, Essa capacidade, como ficou comprovado, é limitada (CETESB, 2007).

Assim como no restante do mundo, os impactos causados pela contaminação do solo no Brasil começaram a surgir na década de 70. Esses impactos intensificaram nos últimos anos com a descoberta de depósitos, usualmente clandestinos, de resíduos químicos perigosos. A origem dessas áreas de contaminação e do passivo ambiental deixado por indústrias pela exploração de recursos está relacionada à falta de conhecimento de

procedimentos seguros para a manipulação, uso, transporte e descarte dessas substâncias perigosas derivadas de matérias primas e processos produtivos.

3) COMPORTAMENTO DOS METAIS NO SOLO

Metais pesados, elementos traços ou metais tóxicos são algumas das nomenclaturas para definir os metais cuja a concentração no solo é normalmente menor que 1000 mg kg^{-1} . Assim sendo, os metais pesados podem ter origens litogênicas, quando os metais existentes nos solos são provenientes do intemperismo do material de origem (BAIZE; STERCKEMAN, 2001). Os diferentes tipos de materiais de origem poderão formar solos com teores distintos de metais pesados, por exemplo, rochas ígneas ultramáficas (basaltos e andesitos) dão origem a solos com maiores níveis de metais poluentes quando comparados a solos desenvolvidos de rochas sedimentares (ALLOWAY, 1995).

Os metais se enquadram em três categorias:

- os micronutrientes: Cu, Zn, Mn, B, Ni e Mo, que são essenciais para as plantas em concentrações normais nas plantas (variando de 0,1 para Mo a 100 mg kg^{-1} para Mn), mas tornam-se tóxicos em concentrações mais altas. O Fe é um elemento que não é estritamente um elemento traço;
- elementos tais como o Se, I e Co que não são essenciais para as plantas, mas que são essenciais para os animais; e
- elementos tais como Li, Be, As, Hg, Cd e Pb, que não são requeridos por plantas e animais e são tóxicos para ambos.

Os elementos traços entram no ar como gases, aerossóis, e partículas e retornam ao sistema solo-planta principalmente por deposição seca. Metais que são extensivamente usados na indústria – Cd, Zn, Pb, Cu e Ni – apresentam o maior enriquecimento no ar de regiões industrializadas, em relação a metais como Fe ou Ti que são naturalmente abundantes (WHITE, 2009).

Em função da influência nociva dos íons metálicos no ecossistema, como por exemplo, contaminação das águas, dos solos e conseqüentemente dos organismos vivos (KOWALKOWSKI; BUSZEWSKI, 2002), nos últimos anos têm-se despertado grande interesse na compreensão do comportamento e dos mecanismos de transferência dos metais no solo e em outros compartimentos do ambiente.

No caso do solo, que representa um importante compartimento de acúmulo, é primordial conhecer seus materiais originários, processos pedogenéticos dominantes, disposição de seus horizontes e finalmente as relações entre seus atributos (principalmente a matéria orgânica, pH e conteúdo e tipo de argila), assim como as concentrações dos metais no sistema (CAMPOS, 2010).

As duas principais fontes potenciais de metais pesados no solo são: 1) contaminações naturais ou litogênicas, que são provenientes dos processos geoquímicos, sendo representada pelas concentrações dos metais pesados advindos das rochas (HORCKMANS et al., 2005); e 2) contaminação antropogênica, que pode envolver deposições industriais direta no solo e uso de insumos agrícolas (XUE et al., 2003), ou contaminação difusa via deposição de aerossóis na superfície do solo.

Os elementos Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Ni e Cr ocorrem em minerais ferro-magnesianos, comuns em rochas ígneas ultrabásicas e básicas (Haygarth, 1994). Fe, Mn e Mo também ocorrem como óxidos insolúveis (Co é frequentemente co-precipitado em MnO_2) e Zn, Fe, Pb e Cu como sulfetos igualmente insolúveis em rochas sedimentares.

Para Dube et al. (2001), a complexidade de cada solo dificulta a determinação das interações de adsorção característica de cada metal, e isso dificulta o processo de formulação efetiva dos modelos para predição do transporte de metais no solo. Um aspecto fundamental na determinação das quantidades de metais-traço nos solos refere-se a sua movimentação no perfil, que não depende apenas das propriedades físico-químicas do íon metálico, mas também das propriedades físicas e químicas de cada tipo de solo.

Por outro lado, apesar das inúmeras vias de entrada dos metais no solo, apenas uma parte está disponível para os organismos vivos. A biodisponibilidade e a mobilidade dos metais pesados são controladas por processos químicos e bioquímicos, tais como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção, complexação-dissociação e oxidação-redução (HE et al., 2005). Entretanto, deve-se ressaltar que estes processos são grandemente afetados por atributos dos solos, como pH, M,O, CTC e pelos processos biológicos, além disso, a própria toxicidade química do elemento e o ambiente têm papel determinante.

Rieuwerts et al. (2006) enfatizam a necessidade do entendimento das propriedades do solo para que se possa compreender a adsorção e a migração dos metais pesados na matriz do solo.

Os elementos metálicos estão distribuídos nos ambientes naturais desde a formação do planeta, fato que vem se intensificado via deposições antrópicas. O crescimento industrial e agropecuário tem aumentado muito a geração de resíduos pelas indústrias, população urbana e atividades agrícolas, os quais têm um grande potencial poluidor. No solo, estes rejeitos sofrem transformações químicas que podem liberar metais pesados para a solução e causar toxidez para as plantas e microrganismos, ou ainda serem adsorvidos às argilas e à matéria orgânica do solo, representando uma fonte poluidora potencial. O solo tende a ser, para a maior parte dos poluentes, uma espécie de filtro para proteger a água subterrânea da poluição e um biorreator no qual muitos poluentes orgânicos podem ser decompostos.

Os metais-traço nos solos ocorrem de várias formas: parte desses integram a estrutura dos minerais primários e secundários do solo, outra parte pode estar na forma precipitada participando da composição de óxidos e hidróxidos. Além disso, podem reagir com a matéria orgânica formando quelatos, ou podem estar na forma adsorvida ao complexo coloidal do solo(estando em equilíbrio com as frações presentes na solução do solo (FERREIRA et al., 2001).

Segundo SINGH & STEINNES (1994), os processos naturais que contribuem para o aparecimento de metais pesados em águas superficiais e subterrâneas são o intemperismo das rochas e a lixiviação no perfil do solo, enquanto que a contribuição antropogênica está relacionada principalmente com as atividades de mineração (carvão e jazidas minerais), indústrias e geração de efluentes industriais. As fontes antropogênicas contribuem com 11 (caso do Mn) a 96% (caso do Pb) das emissões, sendo responsáveis pela adição de 1,16 milhão de toneladas de Pb por ano nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

As principais fontes antropogênicas de metais pesados são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, combustão de carvão e óleo, emissões gasosas de veículos automotivos, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Segundo SPOSITO et al. (1982), o teor total de metais no solo geralmente não é um índice adequado para estimar a biodisponibilidade dos mesmos em solos contaminados, pois somente parte apresenta mobilidade no perfil do solo e está disponível para a absorção pelas raízes das plantas. Geralmente, as formas solúveis em água e trocáveis são consideradas prontamente móveis e disponíveis para as plantas. Os metais adsorvidos nas entrecamadas de argilas precipitados com carbonatos, ligados a óxidos ou complexados pela matéria orgânica podem ser considerados menos biodisponíveis, dependendo da combinação das propriedades químicas e físicas do solo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

1) Área de Estudo

a. Localização da área contaminada

A área de estudo (Figura1) situa-se nos municípios de Santo Amaro (48% da área total), Cachoeira (8%), Amélia Rodrigues (14%), Terra Nova (8%), São Sebastião do Passé (6%) e São Francisco do Conde (16%).

A cidade de Santo encontra-se a 86 km da capital Salvador, e a aproximadamente 70 km de Feira de Santana. Na região de coleta encontram-se duas rodovias federais a BR-324 e a BR-101, e três rodovias estaduais, BA-084 em direção a Conceição do Jacuípe, BA-026 em direção a Acupe e a BA-522 em direção a São Francisco do Conde.

A região possui clima tropical, predominante na Bahia, com temperaturas elevadas e médias anuais que, em geral, ultrapassam os 26°C, pluviosidade anual média é de 1000 a 1600 mm, sendo o período de abril a junho o mais chuvoso, e ocorrência de ventos fortes nos meses de julho e agosto.

A região se insere quase inteiramente na bacia do rio Subaé, sendo uma região bem drenada por águas superficiais. A bacia hidrográfica do rio Subaé é formada por sete municípios: Feira de Santana, São Gonçalo dos Campos, Santo Amaro da Purificação, São Francisco do Conde, São Sebastião do Passe, Amélia Rodrigues e Conceição do Jacuípe. O rio Subaé origina-se nas nascentes da Lagoa do Subaé às margens da cidade de Feira de Santana, possuindo uma extensão de 55 quilômetros. Seus principais afluentes são: Rio Sergi, rio Pirauna, rio da Serra e rio Serji-Mirim, rio Traripe e rio do Macaco. Sua desembocadura (foz) está localizada no município de São Francisco do Conde, na Bahia de Todos os Santos em frente à Ilha de Cajaíba. Há presença

de manguezais em Santo Amaro, nos distritos de Acupe, São Braz e em São Francisco do Conde.

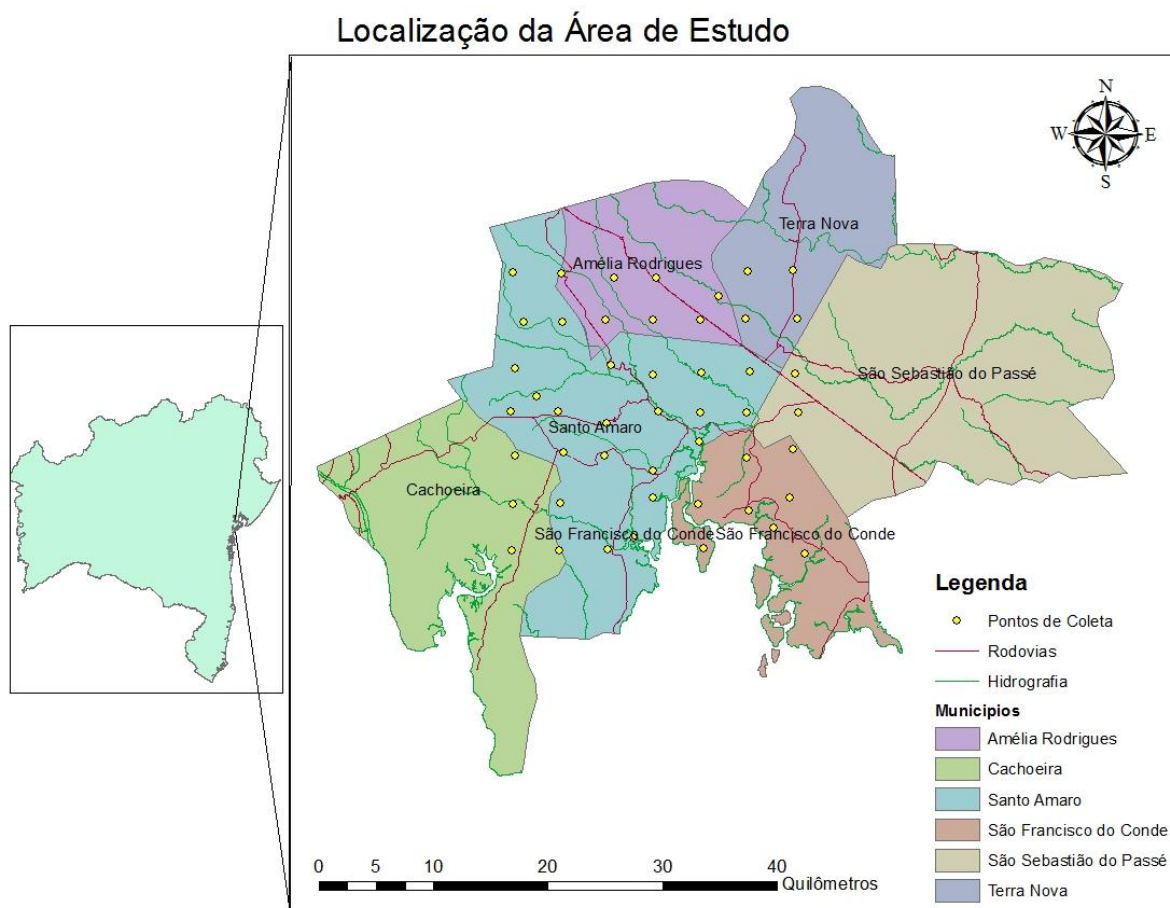


Figura 1 – Mapa de Localização da Área de Estudo

b. Vegetação, uso da terra, solos e formações geológicas

Apresenta vegetação original de Mata Atlântica com ligeiras incursões exemplares característicos de caatinga e até de cerrado. O histórico de uso da área é urbana e agrícola, existem alguns grandes empresários do açúcar na região, as atividades agrícolas são reduzidas e dominadas por pequenos produtores rurais (5-10 ha), cuja maioria pratica a agricultura de sobrevivência. As principais culturas são citros, dendê, cana-de-açúcar e fumo, A pastagem é a principal utilização de terras na região de entorno da BTS (Baía de todos os Santos (CRA, 2008). Os solos nos vales e regiões de foz dos

rios Paraguaçu, Jaquaripe e Subaé são naturalmente rasos de boa drenagem, de média a alta fertilidade natural, com variações para arenoso de boa profundidade. Também está presente na região o solo chamado massapê, de alta fertilidade, que se origina do resultado dos processos pedogenéticos de rochas sedimentares (folhelhos e arenitos finos alternados com bancos de marga) dos grupos Santo Amaro e Ilhas.

2) Coleta das amostras

A definição da extensão da área de coleta foi baseada no trabalho realizado anteriormente por Machado et al. (2002), onde pôde ser identificada contaminação num raio de aproximadamente 4 km em torno da chaminé da usina.

No intuito de englobar toda a área contaminada pelas emissões atmosféricas da usina, foi decidido realizar uma amostragem numa malha de 24 km x 24 km, com 576 km², com célula de 4 km x 4 km, totalizando 49 pontos de amostragem, localizados nos nós da malha.

Os pontos foram calculados a partir do ponto central localizado na área da fábrica, referente à chaminé desativada. Segundo a USEPA (1989) na maioria dos casos a aplicação de uma malha regular com distribuição sistemática dos pontos de amostragem práticos gera um retrato detalhado da variação das propriedades do solo existentes no local. Na prática, a malha planejada em alguns pontos não foi possível efetuar a coleta da amostra, devido à presença de obstruções, como estradas, construções, rochas, árvores, entulhos e utilidades (galerias, tubulações, etc.). Sempre considerou-se o melhor local de coleta como aquele com menos interferência humana, mais representatividade do ambiente local, e maior proximidade ao ponto previamente demarcado. A localização final dos pontos de amostragem pode ser observada na Figura 2. A descrição das coordenadas geográficas e do acesso local encontram-se na Tabela 1.

Foi realizado uma amostra composta por três sub-amostras numa área de aproximadamente 500 m². O solo foi amostrado em quatro profundidades

(0-5, 5-10, 10-30, 30-60 cm, coleta da camada inteira), considerando os seguintes fatores: (1) de acordo com Machado et al. (2002), que realizaram ensaios laboratoriais em coluna de transporte de metais no solo altamente contaminado do entorno da usina, os altos teores de chumbo se concentram nos primeiros 50 cm de solo, devido ao alto teor de argilas nesses Vertissolos, (2) o chumbo se concentra no horizonte A, devido a presença de matéria orgânica na qual o chumbo é fortemente absorvido.

Segundo o Radam (1981), na área estudada encontram-se seis formações unidades geológicas: Complexo ígneo-metamórfico Caraíba-Paramirim, Grupo Brotas, Grupo Santo Amaro, Grupo Ilhas, Formação Barreiras e sedimentos aluvionares e de mangue do quaternário (Figura 2).

- Grupo Barreiras: Soma uma extensão de 829 Km². Datada do período terciário, esta unidade ocorre recobrando discordantemente rochas granulíticas do Complexo de Jequié e sedimentos da Formação São Sebastião. Litologicamente, consiste, principalmente, de arenitos argilosos, de coloração vermelha, violeta, branca e amarelada, com intercalações de siltitos e argilas variegadas, além de lentes conglomeráticas e caulínicas. São, em geral, friáveis, sendo comum a presença de concreções ferruginosas.

- Grupo Ilhas - O Grupo Ilhas, datado do Cretáceo Inferior, possui distribuição restrita na Bacia Hidrográfica do Rio Inhambupe, somando uma extensão aflorante de apenas 67 km², Geomorfologicamente, esta unidade é representada por tabuleiros semiplanos, com altitudes entre 100 e 120 m, É drenada, principalmente, pelo rio Sauípe e seus afluentes, que apresentam padrão geral subdendrítico a subparalelo, numa malha relativamente densa, Litologicamente, esta unidade compõe-se, fundamentalmente, de arenitos finos a sílticos, mal selecionados, localmente bastante argilosos, com freqüentes intercalações de siltitos e folhelhos, A porção superior (Formação Pojuca) caracteriza-se, de uma maneira geral, por arenitos, folhelhos, siltitos e calcários criptocristalinos intercalados,

Grupo Brotas - O Grupo Brotas, soma uma extensão de aproximadamente 1.137 km². O limite oeste da unidade é em grande parte estabelecido pela Falha de Maragogipe, com orientação geral NNE-SSO, Estratigraficamente, o Grupo Brotas foi subdividido por em duas formações:

Aliança e Sergi. A Formação Aliança, unidade basal deste grupo, congrega os membros: Afligidos, Boipeba e Capianga, O Membro Afligidos compõe-se principalmente de folhelhos, lamitos e siltitos, vermelhos e marrons, localmente com lâminas estriadas de argila branca e mosqueações verdes, O Membro Boipeba é caracterizado pela comum ocorrência de arenitos cinza-esbranquiçado, vermelhos, marrons e vermelho-amarelados, finos a médios, micáceos e feldspáticos, O Membro Capianga constitui-se de folhelhos avermelhados, cinza-esbranquiçado e localmente manchados de verde, quebradiços, muito micáceos, com ocasionais intercalações de calcário microcristalino, A Formação Sergi possui extensa distribuição areal, com maiores espessuras no sul do Recôncavo, destacando-se na paisagem pelo relevo de *cuestas* que comumente apresenta, É constituída de arenitos finos a conglomeráticos, de coloração pardo-amarelada, cinza-esverdeado e avermelhada, regularmente a mal selecionados, argilosos, pouco feldspáticos, raramente micáceos e caulínicos e com freqüentes marcas de onda e estratificações cruzadas, Abundantes são as variações laterais, mediante interdigitações e interestratificações de camadas de folhetos e siltitos vermelhos e verdes,

Grupo Santo Amaro - O Grupo Santo Amaro soma uma extensão aproximada de 49 km, Reúne as Formações Itaparica e Candeias, A Formação Itaparica, unidade inferior deste grupo, consiste litologicamente de folhelhos e siltitosossilíferos, esverdeados a cinza esverdeado, com delgadas camadas de calcário microcristalino um corpo de arenito fino-médio, bem selecionado, culminando a seqüência com um seção argilosa, com leitos de carbonatos impuros e bancos de siltitos e folhelhos argilosos castanhos e vermelho-escuros, Capeando toda a seqüência, ocorre um arenito de coloração cinza-esbranquiçado a esverdeada, fino a médio, quartzoso, regular a bem selecionado, localmente com estratificações cruzadas (Membro Água Grande), A Formação Candeias reúne, basicamente, folhelhos e lamitos, micáceos, duros eossilíferos, além de siltitos micáceos e arenitos finos, calcíferos, seguidos de siltitos e lamitos escuros com arenitos calcíferos subordinados, Na porção superior, ocorrem camadas de folhelhos micáceos e calcíferos e arenitos maciços, finos, com bolas de argila e fragmentos de folhelho.

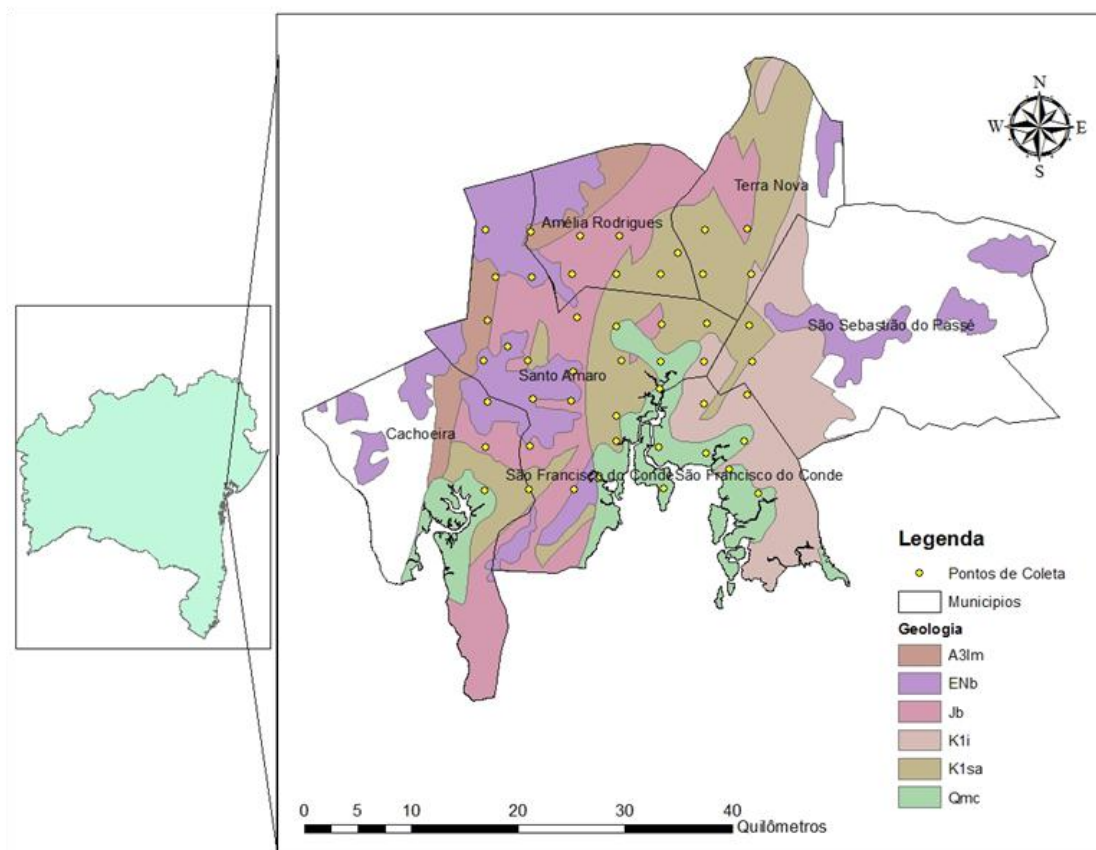


Figura 2 - Mapa geológica da área de estudo

Com relação à pedologia, identificaram-se cinco classes de solos: Argissolos, Espodossolos, Latossolos, Vertissolos e Solos indiscriminados de Mangue (Figura 3), descritos a seguir: (1) Argissolos - solos com horizonte B textural, com argila de atividade baixa ou argila de atividade alta, (2) Espodossolos - solos minerais com horizonte B espódico abaixo do horizonte A ou E ou abaixo de hístico com menos de 40cm, (3) Latossolos Distróficos - solos com baixa saturação por bases ($V < 50\%$) na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B latossólico (inclusive BA), (4) Vertissolos - solos com teor de argila de, no mínimo, 30% nos 20 cm superficiais, fendas verticais no período seco, com pelo menos 1 cm de largura, atingindo, no mínimo, 50 cm de profundidade, exceto no caso de solos rasos, onde o limite mínimo é de 30 cm de profundidade, e (5) Solos indiscriminados de mangues, possuindo texturas argilosas e arenosas, relevo plano, muito mal drenado, alto conteúdo em sais, considerados mais como tipo de terreno do que classe de solo, terrenos alagados, ocorrendo nas partes baixas do litoral que se localizam

próximos a desembocadura dos rios, e/ou nas reentrâncias da costa e margens das lagoas, com influência das marés.

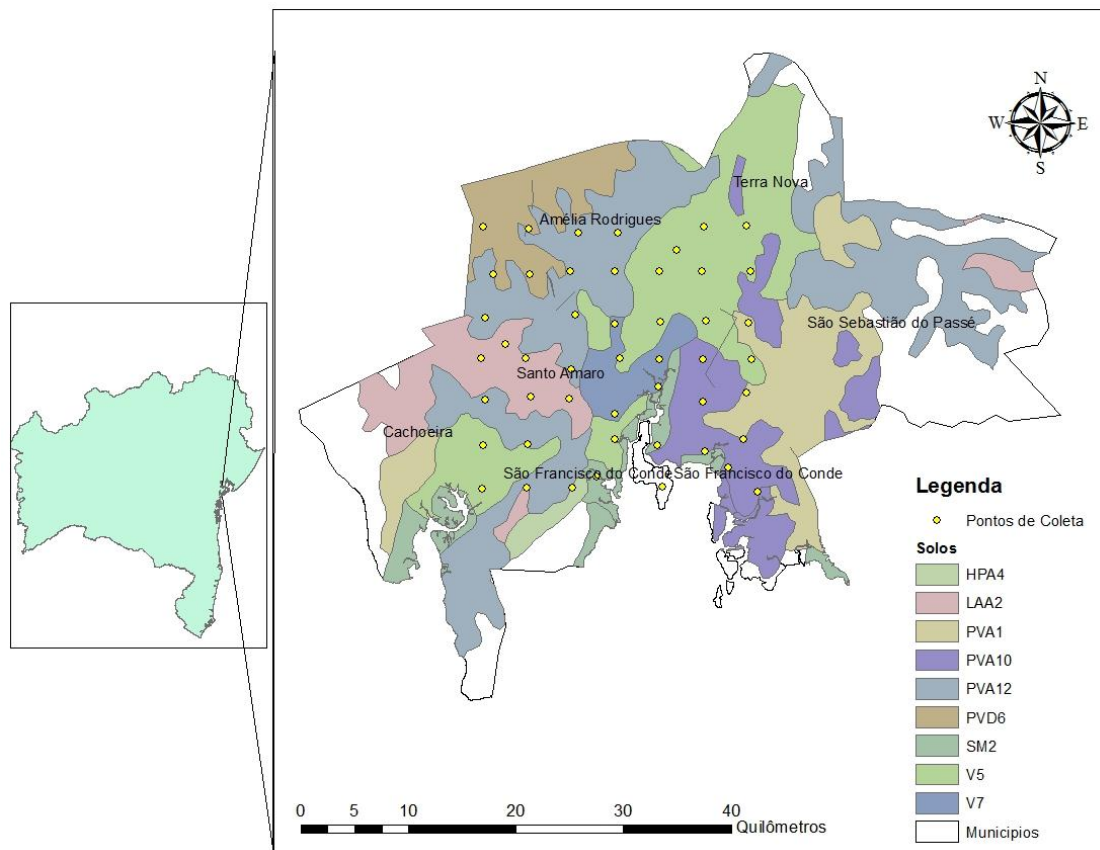


Figura 3 - Mapa de Solos da área de estudo.

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos de amostragem (UTM, SAD69), Cidade, Classes de Solo e Geologia

Amostra	E	N	Cidade	Classes de Solos e Formação Geológica
G3-1	51724	8625880	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico (PVD6), Formação Barreiras, (ENb)
G3-2	52139	8625750	Amélia Rodrigues	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico PVD6/PVA12 Formação Santa Luz Migmiticos – A3Im (cheçar a fonte, não achei no Radam, Seria o complexo Caraiba-Paramirim)
G3-3	52585	8625330	Amélia Rodrigues	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico (PVA12), Formação Sergi
G3-4	52950	8625346	Amélia Rodrigues	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico (PVA12), Formação Sergi e Aliança (Jb)
G3-5	53476	8623742	Amélia Rodrigues	Vertissolo – V5 Formação Santo Amaro - K ₁ sa
G3-6	53733	8625900	Terra Nova	Vertissolo – V5 Formação Santo Amaro - K ₁ sa
G3-7	54120	8625982	Terra Nova	Vertissolo – V5 Formação Sergi e Aliança (Jb)
G3-8	51817	8621550	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico PVD6/PVA12 Formação Santa Luz Migmiticos – A3Im
G3-9	52140	8621550	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico PVD6 Formação Barreiras – Enb
G3-10	52517	8621750	Amélia Rodrigues	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico PVA12 Formação Sergi – Jb
				PVA12 Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico

G3-11	52917	8621750	Amélia Rodrigues	Vertissolo – V5 Formação Santo Amaro - K ₁ sa V5
G3-12	53319	8621750	Amélia Rodrigues	Vertissolo – V5 Formação Santo Amaro - K ₁ sa
G3-13	53710	8621750	Terra Nova	Vertissolo V5 Formação Santo Amaro - K ₁ sa
G3-14	54150	8621800	Terra Nova	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico PVA14, Grupo Ilhas, K ₁ i
G3-15	51739	8617515	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico PVA12 Formação Santa Luz, A3Im
G3-16	51919	861507	Santo Amaro	Latossolo Amarelo Distrófico – LAA2 Formação Barreiras – Enb
G3-17	52558	8617750	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico (PVA12) Formação Sergi – Jb
G3-18	52917	8616950	Santo Amaro	Vertissolo – V7 Depositos marinhos continentais costeiros - QmC
G3-19	53328	861712	Santo Amaro	Vertissolo – V5 Grupo Santo Amaro - K ₁ sa
G3-20	53750	8617200	Santo Amaro	Vertissolo – V5 Grupo Santo Amaro - K ₁ sa
G3-21	54133	8617030	São Sebastião do Passé	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico Formação Santo Amaro - K ₁ sa
G3-22	51706	8613760	Santo Amaro	Latossolo Amarelo Distrófico – LAA2 Formação Barreiras - ENb

G3-23	52110	8613750	Santo Amaro	Latossolo Amarelo Distrófico – LAA2 Formação Barreiras - ENb
G3-24	52521	8612718	Santo Amaro	Latossolo Amarelo Distrófico – LAA2 Formação Barreiras – Enb
G3-25	52968	529440	Santo Amaro	Vertissolo – V5 ou V7 Grupo Santo Amaro - K ₁ sa
G3-26	53319	8613636	Santo Amaro	Vertissolo- V7 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G3-27	53723	8613603	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA10 Grupo Ilhas – K1i
G 3 - 2 8	541614	8613600	São Sebastião do Passé	Vertissolo – V5 Formação Ilhas – K1i
G3-29	51743	8609901	Cachoeira	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA12 Formação Barreiras - ENb
G3-30	52150	8610204	Santo Amaro	Latossolo Amarelo Distrófico – LAA2 Formação Barreiras – Enb
G 3 - 3 1	525014	8609935	Santo Amaro	Latossolo Amarelo Distrófico – LAA2 Formação Barreiras – Enb
G3-32	52917	8608546	Santo Amaro	Vertissolo- V7 Grupo Santo Amaro - K ₁ sa
G3-33	53312	8611086	Santo Amaro	Vertissolo- V7 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G3-34	53719	8609700	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA10 Grupo Ilhas – K1i
G3-35	54117	8610490	Cachoeira	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA1 Grupo Formação Ilhas – K1i
G 3 - 3 6	517179	8605700	Cachoeira	Vertissolo – V5 Formação Sergi – Jb

G3-37	52123	8605750	Santo Amaro	Vertissolo – V5 / Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA12 Formação Sergi – Jb
G3-38	52530	8601756	Santo Amaro	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA12 Formação Sergi – Jb
G3-39	52917	8606260	Santo Amaro	Vertissolo – V5 Grupo Santo Amaro - K ₁ sa
G3-40	53304	8605668	São Francisco do Conde	Solos de Mangue - SM Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G3-41	53732	8605080	São Francisco do Conde	Solos de Mangue – SM Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA10 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G3-42	54088	8606250	São Francisco do Conde	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA10 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G3-43	51712	8601620	Cachoeira	Vertissolo – V5 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G3-44	52117	8601700	Cachoeira	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico – PVA10 Latossolo Amarelo Distrófico – LAA2 Grupo Santo Amaro - K ₁ sa
G3-45	52530	8601756	Santo Amaro	Espodossolo hidromórfico – HPA4 Solos de Mangue- SM2 Formação Sergi – Jb
G3-46	52749	8602808	Santo Amaro	Solos de Mangue - SM2 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc

G3-47	53350	8601842	São Francisco do Conde	Argissolo Vermelho Amarelo-distrófico PVA22 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G3-48	53945	8603566	São Francisco do Conde	Solos de Mangue- SM2 Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc
G 3 - 4 9	542136	8601342	São Francisco do Conde	Depósitos marinhos continentais costeiros - Qmc

3. TÉCNICA DE AMOSTRAGEM, TRATAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

a. Coleta das amostras

Para coleta de solos visando a análise de Metais Traços Metálicos, foram levadas em consideração as recomendações indicadas pelo CETESB (2007) de acordo com o Manual de áreas contaminadas, com ausência de contaminação das amostras por manipulação, e descontaminação de todo o material utilizado na coleta com HCl a 10%.

As amostras foram coletadas com trados de aço inoxidável, descontaminados de um ponto ao outro e entre as profundidades de cada amostra de solo. As amostras foram compostas, ou seja, três subamostras foram coletadas, em cada ponto, e misturadas em um mesmo saco plástico, identificado com o nome da amostra e a profundidade.

A coleta realizou-se entre os meses de Fevereiro a Julho de 2011 exemplificados na Figura 4.



Figura 4 – Amostragem do solo na região de Santo Amaro da Purificação. Da esquerda para direita: (1) ponto 10, 5-10 cm, Argissolo; (2) ponto 2, 10-30 cm, Argissolo; (3) ponto 13, 10-30 cm, Vertissolo; (4) ponto 14, 0-5 cm, Vertissolo; (5) ponto 20, 30-60 cm, Vertissolo.

b. Tratamento das Amostras

As amostras foram tratadas na Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, nos laboratórios de Rotina e Metais Traço. Foi preparada a TFSA (Terra

Fina seca ao ar) por: quarteamento, destorroamento e peneiramento das amostras em malha de 2 mm em aço inoxidável.

c. Análises Químicas e Físicas

As análises químicas nos solos foram realizadas conforme a metodologia pré-determinada no Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001), sendo eles: pH, CTC e matéria orgânica, parâmetros teoricamente relacionados com as concentrações naturais de metais no solo.

As amostras foram analisadas, em conformidade com o manual da EMBRAPA (2009). A determinação do pH (acidez ativa) foi feita em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; para análise de H+Al (acidez potencial), utilizou-se o acetato de sódio e titulação alcalimétrica. A quantificação da matéria orgânica foi realizada pelo método volumétrico de dicromato de potássio. Após extração das bases por KCl (1 mol L^{-1}), os teores de potássio e sódio foram determinados pelo fotômetro de chama extraídos pela solução de Mehlich. Cálcio e magnésio foram determinados pelo método volumétrico.

A análise granulométrica foi realizada com base no Manual de Métodos de Análise de solo da EMBRAPA (1997), através do uso de dispersante hidróxido de Sódio (NaOH); para quantificação da argila, utilizou-se o método da Pipeta.

Digestão EPA 3050

O procedimento de pseudo-digestão adotado foi o EPA - SW 846- 3050, No procedimento de digestão pelo método 3050, além do ataque por ácido nítrico, a matéria orgânica é oxidada com água oxigenada, liberando os metais ligados à fração de óxidos e outras frações minerais, com exceção da silicatada (RAIJ, 2001)

No procedimento foram adicionadas 0,5 g de amostra de TFSA em um erlenmeyer de 125 mL, mais 10 mL da solução 1 + 1 (v/v) de ácido nítrico; misturou-se e cobriu com vidro de relógio. Aqueceu-se a 95°C em uma placa de aquecimento por cerca de 10 a 15 minutos, sem ebulição. Adicionou-se 5,0 mL de ácido nítrico concentrado (95%) coberto com o vidro de relógio e

colocou-se sobre refluxo por 30 minutos. Repetiu-se a adição de ácido e colocou-se sob refluxo novamente, Evaporou-se a solução para cerca de 5 mL, sem ebulição. Adicionou-se 2mL de água deionizada e 3,0 mL de água oxigenada, cobertos com o vidro de relógio aqueceu-se até a reação com a H_2O_2 diminuir. Adicionou-se 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de água deionizada e cobriu-se com vidro de relógio. Filtrou-se em papel de filtro qualitativo de filtragem lenta em um balão volumétrico de 50 mL. O erlenmeyer e o papel de filtro foram lavados com pequenas porções de solução de HCl 1+100 (v/v). As amostras foram armazenadas em frascos de HPDE até a leitura em ICP- OES.

d. Tratamento estatístico e geoestatístico e geração de mapas geoquímicos

Quando se trabalha com dados ambientais, estes são disponíveis usualmente como um conjunto de valores, que podem estar regularmente ou irregularmente distribuídos, e que podem ser modelados como mapas de superfície contínua. Neste contexto, a abordagem geoestatística representa um conjunto de técnicas para reconstruir uma superfície, com base numa caracterização da similaridade espacial entre as amostras (o variograma). A teoria fundamental da geoestatística é a esperança de que, na média, as amostras próximas, no tempo e espaço, sejam mais similares entre si do que as que estiverem distantes (ISAACS; SRIVASTAVA, 1989). Nos métodos geoestatísticos, o estudo sobre o comportamento das variáveis regionalizadas implica no uso de duas ferramentas fundamentais: o semivariograma e a krigagem (LANDIM, 2006).

Para a obtenção do semivariograma, determinação dos parâmetros (patamar, alcance e efeito pepita), plotagem dos mapas de isolinhas com os valores das variáveis observadas nas áreas, utilizou-se o programa GS+ (versão 7,0 Geoestatistal for the Environmental Sciences) para a confecção dos variogramas e o Surfer 8 para os mapas. Considerou-se como aceitável o modelo matemático que ajustou-se aos dados com um coeficiente de determinação $r^2 \geq 0,7$, Para valores menores, considerou-se que ocorria efeito

pepita puro (EPP), ou seja, se havia dependência espacial, ela estava restrita a áreas de tamanho inferior à distância de amostragem. Para mensurar a dependência espacial, utilizou-se metodologia proposta por Zimback (2001), conforme equação 1:

$$IDE = C/C_0 \times 100 \quad (1)$$

IDE= índice de Dependência Espacial;
 Co = efeito pepita;
 C+Co= é o patamar,

Esse método considera uma fraca dependência espacial quando o IDE é $\leq 25\%$, dependência espacial moderada para valores entre 25% e 75%, e forte dependência espacial para valores $\geq 75\%$,

O método geoestatístico utilizado no trabalho foi a krigagem (Kriging, 1951), onde, relaciona-se a variância com metade da diferença esperada dos quadrados entre dados pareados dos valores $Z(x)$ e $Z(x+h)$, para o desfaseamento da distância h , por quais os locais são separados de acordo com a equação (2):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E [Z(x) - Z(x+h)]^2 \quad (2)$$

Quando os dados não possuem uma distribuição normal, a estrutura do variograma e krigagem podem ser prejudicadas. Observa-se que em dados ambientais como em contaminantes de água e solo, as variáveis possuem distribuição normal em log (Kriging, 1951). Isto demonstra que a transformação dos dados é necessária para normalizar tais conjuntos de dados e diminuir a diferença entre valores extremos (Grigarten e Deutsch, 2001). Mas nem sempre os dados ambientais seguem uma distribuição log-normal. Em tais casos, outra transformação é necessária, utilizou-se no trabalho a transformação BOX-COX (Box e Cox, 1962), dada pela equação 3:

$$y = (x^\lambda - 1) / \lambda, \text{ se } \lambda \neq 0 \text{ e } y = \ln(x), \text{ se } \lambda = 0 \quad (3)$$

Onde, y é o valor transformado, e x é o valor a ser transformado, Para um determinado conjunto de dados (x_1, x_2, \dots, x_n) , o parâmetro λ é estimado com

base no pressuposto de que os valores transformados (y_1, y_2, \dots, y_n) são normalmente distribuídos,

Quando $\lambda = 0$, a transformação torna-se a transformação logarítmica. Optou-se por essa transformação com o intuito de normalizar os dados, porém observou-se após a análise que os parâmetros avaliados, quando utilizados na geração dos mapas, possuíam distribuição mais próxima quando usava-se a transformação logarítmica em vez da transformação Box-Cox.

Em estatística descritiva, o coeficiente de correlação de Pearson, também chamado de "coeficiente de correlação produto-momento" ou simplesmente de " ρ de Pearson" mede o grau da correlação (e a direção dessa correlação - se positiva ou negativa) entre duas variáveis de escala métrica. Este coeficiente, normalmente representado por ρ assume apenas valores entre -1 e 1.

- $\rho = 1$ significa uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis,
- $\rho = -1$ significa uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, Isto é, se uma aumenta, a outra sempre diminui,
- $\rho = 0$ significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra, No entanto, pode existir uma dependência não linear, Assim, esse resultado deve ser investigado por outros meios,

Calcula-se o coeficiente de correlação de Pearson segundo a seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sqrt{\text{var}(X) \cdot \text{var}(Y)}}$$

onde x_1, x_2, \dots, x_n e y_1, y_2, \dots, y_n são os valores medidos de ambas as variáveis,

A análise correlacional indica a relação entre 2 variáveis lineares e os valores sempre serão entre +1 e -1, O sinal indica a direção, se a correlação é positiva ou negativa, e o tamanho da variável indica a força da correlação,

3) Índices de poluição: fatores de enriquecimento, índice de geoacumulação e índice de carga poluidora para os metais Pb, As, Cu e Zn

a. Fator de enriquecimento

A partir das concentrações encontradas, foram determinadas os fatores de enriquecimento dos principais metais pesados, utilizando o método desenvolvido por Gresens (1967), tendo o Background como agente normalizador. O fator de enriquecimento (EF) de um elemento X é definido pela relação entre sua abundância natural, conforme equação 4:

$$EF = (X_1/Y_1)/(X_2/Y_2) \quad (4)$$

Onde, X_1 é o teor do elemento estudado (mg kg^{-1}); Y_1 é o teor do elemento de referência, aqui alumínio (mg kg^{-1}); X_2 é o teor natural do elemento estudado, ou fundo geoquímico (mg kg^{-1}) e Y_2 é o teor natural do elemento de referência, ou fundo geoquímico (mg kg^{-1}).

Os fundos geoquímicos utilizados foram os definidos em Fadigas (2002), onde os resultados obtidos (médias das repetições) foram submetidos à análise de agrupamento (AC), utilizando-se os teores de pH, H+ Al, CTC, M,O, e V% como variáveis, considerando-se que estas possuem boa relação com o teor dos metais em estudo,

De início os valores foram comparados às 10 concentrações mais baixas, porém como nem todos os elementos possuíram dados suficientes, optou-se pelo uso das médias de cada elemento. Alguns autores questionam a validade de usar teores totais para fins regulatórios, tendo em vista que, na maioria dos casos de contaminação e avaliação de risco, o que realmente interessa é a fração biodisponível (Ribeiro Filho et al., 1999). No entanto, não há um método universal para avaliar a biodisponibilidade dos elementos-traço, de modo que a fração disponível pode ser muito diferente quando se considera a absorção por planta ou a ingestão de solo por criança (Marques et al., 2002),

Diante disso, os autores consideram que os teores totais ou quase totais continuarão sendo considerados para fins regulatórios.

Os fatores de enriquecimento (EF) foram classificados em 5 intervalos distintos (natural, moderada, severa, forte e muito forte), que variam de 0 à > 8, e estão relacionados com o grau crescente de contribuição antrópica.

b. Determinação do Índice de Geoacumulação (I_{GEO})

O método utilizado foi o desenvolvido por Muller(1979) de acordo com a equação 5 :

$$I_{GEO} = \log_2 ([Me]_{solo}/1,5.[Me]_{back}) \quad (5)$$

Onde, $[Me]_{solo}$ representa a concentração do metal pesado no solo e $[Me]_{back}$ a concentração do metal pesado relativo ao fundo geoquímico natural, 1,5 é o fator usado para minimizar variações do background causadas por diferenças litológicas.

Os valores calculados para o I_{GEO} definiram a classe de poluição em sete intervalos, variando de <0 a >6 (ausente, ausente – moderado, moderado- forte e muito forte).

c. Índices globais de poluição

O nível de poluição foi calculado através do Índice de Carga Poluidora PLI (Pollution Load Index) proposto por Tomlinson (1980) e do Grau de Contaminação mC_d (*Degree of Contamination*), conforme as equações seguintes:

$$PLI = \sqrt[n]{(C_f^1 \times C_f^2 \times C_f^3 \dots \times C_f^n)} \quad (6)$$

$$mC_d = \sum(C_f^i)/n \quad (7)$$

Onde: C_f^i equivale à relação entre o teor médio de metal detectado e o *background* do metal para a área em estudo, e n corresponde ao número de elementos considerados.

De acordo com os índices obtidos, os conjuntos de amostras podem obedecer a diferentes classes (Tabela 2).

Tabela 2 – Classes de Contaminação ambiental segundo os índices mC_d e I_{GEO} .

mC_d	Grau de contaminação modificado	I_{GEO}	Índice de geoacumulação
<1,5	Sem contaminação ou muito baixo	<0	Sem contaminação
1,5<2	Baixo	0-1	Sem contaminação a moderado
2<4	Moderado	1-2	Moderado
4<8	Alto	2-3	Moderado a alto
8<16	Muito alto	3-4	Alto
16<32	Extrema alto	4-5	Alto a extremamente alto
>32	Ultra alto	>5	extremamente alto

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1) Considerações sobre a variabilidade do conjunto amostral

De acordo com o testes de normalidade de Kolmogorov-Smirnov , de Shapiro Wilk, quando adota-se a porcentagem de erro a 5%, observou-se que os dados relativa a química do solo não possuem distribuição normal para a maioria dos metais e para as variáveis dos atributos do solo estudados com exceção do zinco, os valores encontrados foram acima de 0,05, logo o conjunto de dados não possuem valores normais para uma probabilidade de 5%,

No intuito de normalizar os dados, foram testadas as duas transformações Box-Cox e logarítmica, e os conjuntos de dados foram novamente submetidos ao teste de Shapiro Wilk (mais eficiente para pequeno numero de amostra). Verificou-se que a transformação logarítmica torna a distribuição normal para um numero maior de variáveis do que o transformação Box-Cox.

Entretanto, ainda mais de 50% das variáveis analisadas não apresentaram de maneira significativa a distribuição normal. Justifica-se a não normalidade dos dados, mesmo transformados, pela grande heterogeneidade das amostras, sendo cinco diferentes classes de solos e seis diferentes formações geológicas na área de estudo, o que leva a uma importante variabilidade dos atributos químicos e físicos das amostras.

De fato, os solos encontrados são muito diversos, de origem metamórfica e sedimentar, derivados das seguintes formações geológicas: grupo Santo Amaro (42,85% do total da área), formação Barreiras (22,44%), grupo Brotas (12,24%), grupo Ilhas (18,36%) e Complexo Caraíba-Paramirim (4,08%). A maioria dos solos são Argissolos (53,06%), Vertissolos (34,69%), Latossolos(10,20%) e Espodossolos (2,04%).

Verificou-se que os atributos químicos, e mais especificamente o teor pseudo-total dos metais no solo (K, Fe, Al, Cu, V, etc...) está fortemente associado à litologia da qual deriva o solo. Por exemplo, o teor pseudo-total de

Ca e de Mg no solo (Figura 5) indica que o solo derivado do Grupo Santo Amaro é mais calcário, devido aos carbonatos associados aos folhelhos nesse Grupo. O mesmo ocorre no solo derivado do Grupo Ilhas, porém, com maior variabilidade (maior heterogeneidade de litologias nesse grupo). Por outro lado, os solos oriundos das unidades Barreiras e Brotas se revelam pobre em metais alcalinos-terrosos pelo fato de serem formado, sobretudo, por areia. A pedogênese a partir das rochas do complexo ígneo-metamórfico Caraiba-Paramirim também leva a solos com baixo teor de Ca e Mg.

Na figura 6, a razão K/Ti reforça a identidade geoquímica específica de cada solo. Os valores altos de K/Ti nos folhelhos dos grupos Santo Amaro e Ilhas podem ser explicados pela presença da argila potássica rica em K (ilita) nas rochas, enquanto o valor baixo nas formações arenosas se justifica, além da quase ausência de argila, pela concentração relativa de Ti nos processos intempéricos. Esse dois processos permitam de separar de forma nítida os solos derivados das diferentes litologias,

Com base nessas observações, a discussão dos dados foi realizada a partir das médias por litologia e por classe de solo.

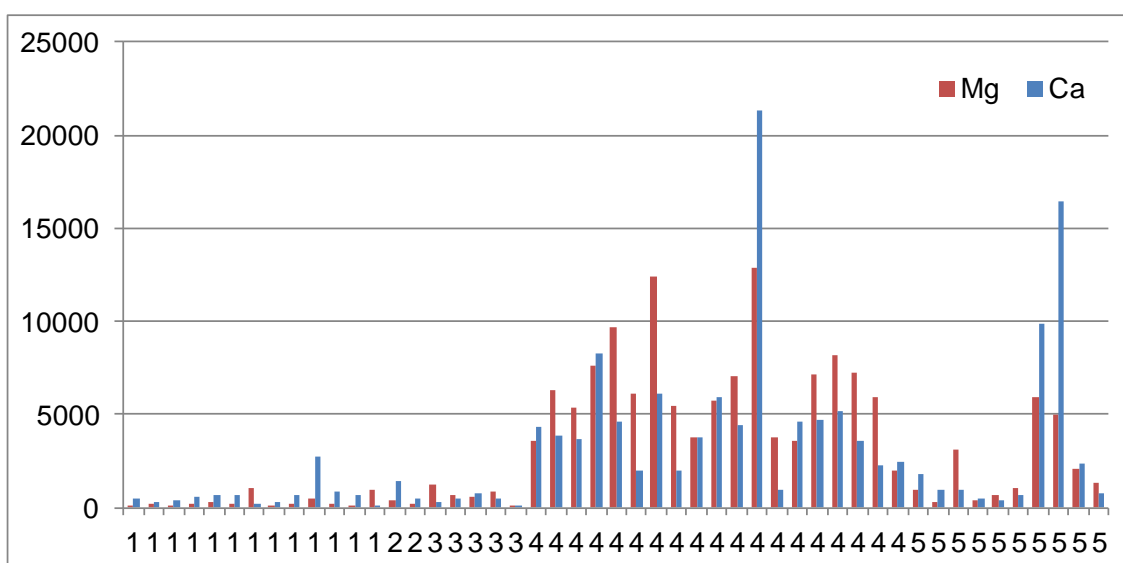


Figura 5 – Teor de Ca e Mg, em mg kg^{-1} , nas 49 amostras de solo derivados das cinco formações geológicas, na profundidade 0-5 cm, 1- Formação Barreiras; 2- Complexo

Caraiba-Paramirim; 3- Grupo Brotas; 4- Grupo Santo Amaro; 5- Grupo Ilhas

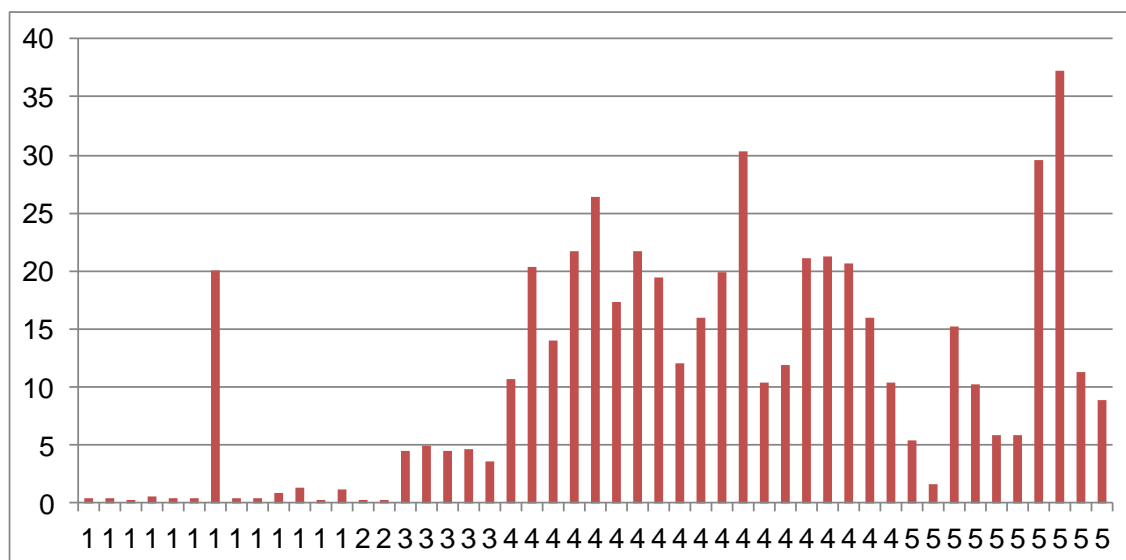


Figura 6 – Razão K/Ti das 49 amostras de solo derivados das cinco formações geológicas, na profundidade 0-5 cm, 1- Formação Barreiras; 2- Complexo Caraiba-Paramirim; 3- Grupo Brotas; 4- Grupo Santo Amaro; 5- Grupo Ilhas

2) Propriedades químicas gerais do solo: pH, acidez, matéria orgânica, bases trocáveis

Na Tabela 3 e 4, são apresentados dados de análise de solos da região de estudo em duas profundidades, onde podem ser vistos os teores de CTC, M.O (matéria orgânica), V%, Al+H e pH, possibilitando a observação de suas relações os teores dos metais Cd, Cu, Pb, As e Zn. A escolha destes metais provém das altas concentrações encontradas nos solos da região na literatura e nos resultados obtidos pelo ICP.

a. pH e alumínio trocável

A maior percentagem para esta variável nas amostras foi de 47% apresentam pH entre 4,0 e 5,0, o valor máximo de pH na profundidade de 0 a 5 foi o da amostra 46 (pH=6,5) e o mínimo da amostra 22 (pH=3,4), Os solos

foram classificados como Vertissolo e Latossolo respectivamente, a geologia dos pontos refere-se ao Grupo Barreiras e Ilhas.

Os valores máximos e mínimos na profundidade de 30-60 cm foram encontrados em duas amostras de Vertissolos, derivados do grupo geológico Santo Amaro um dos mais representativos da região (amostras 19 e 20 respectivamente), os solos foram classificados como extremamente a fortemente ácidos (EMBRAPA, 1999). Isso se deve à natureza do Material de origem, Resultados semelhantes foram encontrados em estudo de valores de referencia de concentração natural no solo, metais no estado de Pernambuco (BIONDI, 2010)

Observou-se que os valores em sua maioria estão indicando um forte indicativo da presença de Alumínio trocável nesses solos, considera-se que acima de pH 5,5 não exista mais alumínio trocável.

Quanto menor o valor do pH, menor a concentração dos Metais Traços Metálicos, pois com o pH baixo os cátions tornam-se mais solúveis na solução do solo, já o aumento do pH eleva o valor da CTC. Observa-se valor de CTC mais elevada no perfil de 0-5, da camada superficial, pois na camada de 30 a 60 cm do solo as médias encontradas foram inferiores .

b. CTC

Observou-se com os dados que embora os solos da região, sejam na maioria Vertissolos e Argissolos, estes possuem CTC baixa, são solos distróficos com saturação por bases < 50%, o que explica a acidez elevada,

Na profundidade de 0-5 cm, os valores da CTC na região variaram de 3,6 a 70,7%, com valores mínimo e máximo nos ponto 17 e 34, respectivamente. Na camada de 30-60 cm, a faixa de variação foi de 5,30 a 68,85 %. Os maiores valores foram encontrados na formação Santo Amaro, e os solos classificados como Argissolos e Vertissolos.

Os valores de CTC estão sobretudo relacionados à superfície eletricamente carregada que apresentam as argilas, uma fração argilosa altamente representada no grupo Santo Amaro, o qual, de acordo com o

Radam (1985), é constituído por folhelhos argilosos castanhos e vermelho-escuros, com leitos de carbonatos impuros e bancos de siltitos.

c. Saturação por bases (V%)

Os valores de saturação por base variaram de 3 a 100 %, sendo a amostra 30 com o menor valor nas duas profundidades, local onde o solo foi identificado como um Latossolo, representativo do grupo Barreiras. O valor máximo da saturação por base foi encontrado em dois solos (Vertissolo e Argissolo) nas profundidades de 0-5 a 30-60 cm respectivamente,

A saturação por bases é um excelente indicativo das condições gerais de fertilidade do solo, sendo utilizada até como complemento na nomenclatura dos solos.

Os solos da região de estudo possuem em sua maioria valores elevados de V%, essa variável elevada está relacionada aos solos da região, ricos em argilas e com moderado valor de CTC, e valores baixos do pH. Essa situação é comum em áreas tropicais e que sofrem processo de lixiviação,

De acordo com a quadros 1 e 2, os valores de CTC segundo Wulke e Carmago(1975) estão relacionadas a argilas de atividade baixa, e a óxidos de Fe e Al. Essas argilas são encontradas em quase todos os tipos do solos e são mais abundantes em solos de clima tropical, como é o caso dos solos estudados.

d. Matéria Orgânica (M.O)

Os valores máximos e mínimos encontrados para esta variável caracterizam solos classificados como Argissolos na profundidade de 0 a 5 cm, valores de mínimo e máximo 0,08 e 26,89%. Para a profundidade de 30 a 60 cm, os valores encontrados caracterizam os Vertissolos, com valores de 0,34 a 3,70% respectivamente. Isso se deve a origem de formação, são solos do grupo Barreiras com grande heterogeneidade litológica, devida ao largo espectro granulométrico desses depósitos, que variam desde conglomerados e arenitos grosseiros até argilas puras (RADAM , 1985).

A maioria dos solos com exceção de alguns Vertissolos e Argissolos possuíram baixos teores de matéria orgânica nas profundidades estudadas,

Isso se deve a intensa atividade antrópica e agrícola da região, O solo é cultivado nessa região durante alguns séculos, o que impede a formação da M,O e acumulo de material orgânico sobre o solo.

Tabela 3 – Algumas propriedades físico-químicas nas amostras de solo agrupadas por litologia. 1 – *Barreiras*, 2 – *Caraiba-Paramirim*, 3 - *Brotas*, 4 - *Santo Amaro*, 5 - *Ilhas*

Profundidade	Litologia	pH CaCl ₂	H + Al (cmol _c dm ⁻³)	M.O. (%)	CTC (%)	V (%)
0-5 cm	1	4,32 (3,4-5,4)	6,82 (0,89-28,61)	0,86 (0,17-2,18)	11,49 (3,61-29,53)	25,19 (3,12-95,03)
	2	4,35 (4,3-4,4)	5,18 (5,18-5,18)	1,64 (0,43-6,21)	12,32 (9,27-16,36)	54,91 (44,12-68,33)
	3	4,44 (4-4,8)	11,26 (7,16-15,74)	0,41 (0,17-0,89)	15,15 (9,46-21,2)	25,53 (23,06-29,17)
	4	5,16 (4,1-6,5)	9,74 (0,56-27,95)	1,86 (0,08-12,99)	46,41 (15,11-70,67)	75,48 (48,85-100)
	5	4,97 (3,9-6,5)	13,63 (5,18-29,93)	1,19 (0,14-26,9)	26,79 (17,86-43,41)	38,46 (5,75-100)
30-60 cm	1	4,08 (3,1-5,8)	10,23 (4,19-24,32)	0,83 (0,34-3,7)	11,56 (5,3-25,04)	10,2 (2,89-20,93)
	2	4,3 (3,4-5,2)	6,14 (5,51-6,83)	0,94 (0,94-0,94)	8,14 (7,43-8,91)	17,55 (8,07-38,16)
	3	3,98 (3,5-4,5)	11,14 (5,84-20,03)		14 (7,7-22,45)	19,24 (10,78-27,74)
	4	5,37 (3-6,8)	9,13 (0,23-35,87)	0,76 (0,34-1,97)	44,88 (16,83-68,85)	71,72 (28,37-100)
	5	4,46 (3,3-6,7)	11,14 (4,19-43,79)	1,02 (0,34-2,74)	23,11 (7,65-58,16)	35,06 (4,77-100)

Tabela 4 - Algumas propriedades físico-químicas nas amostras de solo agrupadas por classe de solo. *HPA4- Espodossolo hidromorfo; LAA2 – Latossolo Amarelo distrófico de potencial* médio; PVA1 – Argissolo vermelho amarelo distrófico de potencial médio; PVA10, PVA12 - Argissolo vermelho amarelo distrófico potencial médio a baixo; PVA22 - Argissolo vermelho amarelo distrófico de potencial elevado; PVD6 - Argissolo vermelho amarelo distrófico de baixo a médio potencial; V5 – Vertissolo de potencial médio; V7 – Vertissolo de potencial baixo a restrito.*

Profundidade	Solo	pH CaCl ₂	H + Al (cmol _c dm ⁻³)	M,O (%)	CTC (%)	V (%)
0-5 cm	HPA4	3,7 (3,7-3,7)	6,83 (6,83-6,83)		9,16 (9,16-9,16)	25,43 (25,43-25,43)
	LAA2	3,8 (3,4-4,7)	12,32 (6,83-28,61)	1 (0,33-2,66)	16,8 (8,22-40,64)	17,38 (3,12-50,71)
	PVA1	4,45 (4-4,9)	9,27 (2,87-29,93)	1,02 (0,58-1,77)	21,9 (15,11-31,76)	21,58 (5,75-81)
	PVA10	5,07 (4,2-6,1)	13,41 (5,18-22,34)	1,88 (0,3-26,9)	33,88 (19,01-70,67)	52,41 (31,36-86,33)
	PVA12	4,81 (3,5-6,5)	4,86 (0,56-13,43)	1,03 (0,17-12,99)	13,01 (3,61-45,69)	37,11 (17,5-98,77)
	PVA22	5,9 (5,3-6,5)	13,43 (13,43-13,43)	1,02 (0,2-5,16)	33,59 (25,99-43,41)	83,1 (69,06-100)
	PVD6	4,67 (4,3-5,4)	7,25 (5,18-9,8)	2,13 (0,84-6,21)	13,47 (10,62-16,36)	39,39 (29,45-68,33)
	V5	4,95 (3,9-6,1)	11,55 (5,51-29,27)	1,85 (0,3-8,42)	41,6 (17,86-63,32)	65,64 (25,77-100)
	V7	5,13 (4,4-5,5)	14,24 (7,16-27,95)	0,24 (0,08-1,14)	42,43 (20,03-55,58)	58,65 (27,99-100)
30-60 cm	HPA4	3,8 (3,8-3,8)	12,44 (12,44-12,44)		14,44 (14,44-14,44)	13,85 (13,85-13,85)
	LAA2	3,76 (3,1-4,5)	14,7 (8,15-33,89)	0,98 (0,4-3,55)	17,01 (9,75-48,53)	9,68 (2,89-30,16)
	PVA1	4,65 (3,9-5,4)	7,39 (3,2-17,06)	1,25 (1,25-1,25)	17,36 (16,83-17,92)	19,65 (4,77-80,98)
	PVA10	4,69 (3,7-6,3)	9,92 (5,84-20,69)	1,19 (0,66-2,74)	29,91 (11,47-61,25)	58,52 (25,94-100)
	PVA12	4,37 (3,2-6,8)	9,86 (4,19-20,03)	0,58 (0,4-0,94)	13,25 (5,3-56,37)	15,63 (6,38-100)
	PVA22	5,35 (4-6,7)	9,49 (5,84-15,41)	0,34 (0,34-0,34)	38,27 (35,9-40,8)	72,18 (62,23-83,73)
	PVD6	4,73 (4,5-5,2)	9,06 (5,51-11,78)	1,06 (0,34-3,7)	11,31 (8,91-12,98)	14,38 (8,43-38,16)
	V5	4,94 (3-6,8)	14,09 (4,85-43,79)	0,82 (0,34-1,97)	40,36 (12,65-68,85)	52,31 (11,94-100)
	V7	5,65 (4-6,4)	0,98 (0,23-4,19)		28,84 (7,65-49,6)	81,87 (45,19-100)

3) Metais

a. Zinco

Para os teores dos metais descritos nas Tabelas 5 e 6, as maiores médias é do zinco na profundidade de 0 a 5 cm seguidos de Cu, Pb, As e Cd, A maior média obtida (580 mg kg^{-1}) encontra-se no Grupo Santo Amaro esse valor ultrapassa a concentração do Zinco no solo que varia de 10 a 300 mg kg^{-1} (VALADARES, 1972) Para solos Brasileiros varia de 10 a 250 mg kg^{-1} (MALAVOLTA, 1980),

Nos grupos formados com base na classe de solo as maiores médias também são do Zinco, com valor máximo em torno de $52,96 \text{ mg kg}^{-1}$.

b. Chumbo

Os maiores teores de Pb foram observados em solos desenvolvidos a partir da Formação Santo Amaro, com o máximo valor de todas as amostras, para o ponto 25, no centro da região de estudo, o elevado teor de Pb ($12.678 \text{ mg kg}^{-1}$), excede o teor do valor prevenção (72 mg kg^{-1}) definido pelo CONAMA (2009). O Vertissolo caracteriza o perfil do solo da amostra, nesses solos são comum presença de argilas.

As rochas magmáticas ácidas e sedimentos argilosos são os principais materiais de origem que contém Pb, mas esse elemento também pode ser encontrado em pequena quantidade em sedimentos calcáreos (SPOSITO, 1989).

No nosso estudo, constatou-se que todo o chumbo é de origem antropica, pois não foram observadas correlações com os outros metais caracterizando a fonte litogênica.

Tabela 5 – Teores dos metais contaminantes nas amostras de solo agrupadas por litologia. 1 – *Barreiras*, 2 – *Caraíba-Paramirim*, 3 - *Brotas*, 4 - *Santo Amaro*, 5 - *Ilhas*.

Profundidade	Litologia	Cu (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
0-5 cm	1	3,76 (1,75-12,41)	0,31 (0,02-0,91)	5,1 (0,19-26,11)	3,37 (1,94-4,77)	14,63 (6,8-45,91)
	2	9,42 (1,74-50,96)	0,33 (0,08-1,43)	16,66 (11,96-23,22)	2,56 (2,56-2,56)	17,66 (7,31-42,7)
	3	3,61 (0,14-12,15)		2,13 (1,45-4,12)	3,33 (2,57-4,19)	5,93 (3,07-10,81)
	4	37,3 (11,76-176,98)	2,6 (0,49-53,86)	17,72 (2,02-12678,23)	2,4 (0,36-21,22)	33,32 (1,9-590,8)
	5	13,89 (5,32-45,87)		7,42 (3,11-139,55)	2,69 (1,41-3,8)	17,52 (4,29-72)
30-60 cm	1	1,4 (0,04-15,17)	0,48 (0,1-1,08)	4,78 (1,71-16,3)	3,91 (2,07-5,6)	6,38 (0,71-24,37)
	2	2,78 (0,22-35,76)			0,7 (0,13-3,79)	10,71 (4,02-28,55)
	3	6,41 (2,66-15,42)		1,27 (0,03-10,88)	3,89 (3,64-4,29)	6,86 (1,85-13,99)
	4	27,33 (4,31-129,56)	1,06 (0,47-1,6)	27,88 (13,27-58,58)	3,16 (1,18-11,4)	8,42 (0,31-52,96)
	5	7,37 (0,68-55,82)	74,48 (1,25-832,79)	0,92 (0,92-0,92)	3,19 (1,84-4,5)	6,99 (2,59-22,85)

Tabela 6 - Teores dos metais contaminantes nas amostras de solo agrupadas por classe de solo. *HPA4- Espodossolo hidromorfo; LAA2 – Latossolo Amarelo distrófico de potencial* médio; PVA1 – Argissolo vermelho amarelo distrófico de potencial médio; PVA10, PVA12 - Argissolo vermelho amarelo distrófico potencial médio a baixo; PVA22 - Argissolo vermelho amarelo distrófico de potencial elevado; PVD6 - Argissolo vermelho amarelo distrófico de baixo a médio potencial; V5 – Vertissolo de potencial médio; V7 – Vertissolo de potencial baixo a restrito.*

Profundidade	Solo	Cu (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
	HPA4	2,16 (2,16-2,16)		2,24 (2,24-2,24)	3,58 (3,58-3,58)	#NÚM!
	LAA2	5,42 (2,03-43,94)	0,57 (0,57-0,57)	3,24 (0,19-15,37)	3,23 (2,05-4,33)	12,7 (8,59-26,96)
	PVA1	10,96 (5,76-20,86)		3,6 (3,6-3,6)	2,94 (2,65-3,26)	4,74 (4,29-5,22)
	PVA10	19,05 (5,32-47,5)		3,48 (2,02-4,71)	2,11 (0,47-3,61)	22,02 (7,77-47,26)
0-5 cm	PVA12	3,77 (0,14-41,58)	0,33 (0,08-0,91)	7,35 (1,79-26,11)	3,03 (1,94-4,77)	12,88 (3,07-47,78)
	PVA22	18,78 (16,7-21,11)		20,49 (20,49-20,49)	1,75 (1,41-2,17)	12,31 (5,64-26,87)
	PVD6	14,42 (4,74-50,96)	0,29 (0,02-1,43)	6,71 (1,54-23,22)	3,64 (3,33-3,99)	25,58 (19,28-42,7)
	V5	33,06 (11,76-176,98)	5,98 (0,66-53,86)	21,52 (1,45-12678,23)	2,86 (0,36-21,22)	29,71 (1,9-522,14)
	V7	27,81 (5,75-51,62)	#	23,87 (5,64-244,1)	2,76 (1,45-3,8)	53,23 (22,41-590,8)

Tabela 6 – *Continuação* - Teores dos metais contaminantes nas amostras de solo agrupadas por classe de solo. HPA4- Espodossolo hidromórfico; LAA2 – Latossolo Amarelo distrófico de potencial* médio; PVA1 – Argissolo vermelho amarelo distrófico de potencial médio; PVA10, PVA12 - Argissolo vermelho amarelo distrófico potencial médio a baixo; PVA22 - Argissolo vermelho amarelo distrófico de potencial elevado; PVD6 - Argissolo vermelho amarelo distrófico de baixo a médio potencial; V5 – Vertissolo de potencial médio; V7 – Vertissolo de potencial baixo a restrito.

Profundidade	Solo	Cu (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
30-60 cm	HPA4	15,17 (15,17-15,17)			2,07 (2,07-2,07)	24,37 (24,37-24,37)
	LAA2	2,26 (0,55-25,37)	0,1 (0,1-0,1)	1,71 (1,71-1,71)	4,32 (2,87-5,6)	4,62 (2,37-10,26)
	PVA1	3,87 (3,45-4,34)			3,8 (3,35-4,32)	2,34 (2,34-2,34)
	PVA10	16,44 (2,97-55,82)	0,77 (0,47-1,25)	0,92 (0,92-0,92)	3,49 (2,31-5,96)	4,76 (0,31-19,21)
	PVA12	1,91 (0,04-44,82)	0,77 (0,54-1,08)	2,4 (0,03-16,3)	3,54 (1,52-5,15)	6,4 (0,71-13,99)
	PVA22	5,11 (0,68-38,37)	0,83		2,74 (1,84-4,09)	22,85 (22,85-22,85)
	PVD6	7,58 (2,1-35,76)	0,88 (0,88-0,88)	3,91 (3,91-3,91)	1,24 (0,13-4,67)	14,67 (5,03-28,55)
	V5	23,36 (8,12-62,86)	10,04 (1,6-395,37)	27,88 (13,27-58,58)	3,14 (1,18-11,4)	7,59 (1,85-52,96)
V7	22,78 (1,54-129,56)			3,57 (2,26-5,19)	18,03 (4,61-36,84)	

c. Cádmio

Para o Cd, os valores médios obtidos foram os menores na camada de 0-5 cm do solo nas médias litológicas e pedológicas obtidas, com mínimo de 0,02 mg kg⁻¹ e valor máximo médio de 76,02 mg kg⁻¹. Na camada de 30-60 cm obteve-se a média máxima em comparação com os outros grupos geológicos para este contaminante, com máximo de 832,79 mg kg⁻¹. Esse elevado teor está relacionado ao ponto 47, na ilha de Cajaíba no Município de São Francisco do Conde, região de desembocadura do Baía de todos os Santos. O elemento está em grandes concentrações em rochas sedimentares e fosfatos marinhos, que pode esta a elevada concentração desse elemento na profundidade de 30-60 cm podendo está relacionada ao material parental e não a contaminação da região.

d. Arsênio

Observou-se a não existência de diferenças significativas entre as médias obtidas para este elemento, as médias encontradas nas profundidades de 0-5 cm (14,35 mg kg⁻¹) e 30 a 60 cm (14,62 mg kg⁻¹)

Valores semelhantes foram encontrados em estudo dos teores naturais de metais pesados nos solos de Pernambuco, em diferentes profundidades, onde os teores médios, nos horizontes superficiais, foram de 0,43 mg kg⁻¹, 0,36 mg kg⁻¹ e 0,52 mg kg⁻¹ na Zona da Mata, Agreste e Sertão, respectivamente, Teor médio semelhante ao da superfície foi observado nos horizontes subsuperficiais do Agreste, com média de 0,39 mg kg⁻¹, e valores menores aos de superfície foram observados nas regiões da Zona da Mata e Sertão (0,26 e 0,25 mg kg⁻¹),

e. Cobre

Os maiores teores de médias para o cobre estão no Grupo Santo Amaro, isso está relacionado às rochas sedimentares que dão origem à formação, principalmente as do tipo folhelhos. A maior concentração do elemento está num ponto localizado num aclave sob a presença de arenito, Sabendo que a litosfera possui um teor médio de Cu de 10 mg kg⁻¹, enquanto

no solo varia de 20 a 100 mg kg⁻¹ (GOLDSMITCH, 1958), verifica-se que infere-se que o maior valor encontrado está relacionado a contaminação da área e não a origem da formação da rocha.

O Cu, no solo, está exclusivamente na forma cúprica, Cu²⁺, aparece em maior proporção adsorvida aos minerais de argila, aos hidróxidos de ferro e à matéria orgânica, Essas adsorvidas governam a concentração do Cu na solução, a quase totalidade do cobre solúvel está na forma de complexos com a matéria orgânica.

4) Correlações entre os atributos químicos do solo

Para o estudo das correlações (Tabela 7) quando adota-se o nível de confiança de 95% observou-se correlação positiva entre algumas variáveis, para efeito desse estudo levou-se em consideração os valores de $R > 0,7$ que indicam forte correlação positiva entre duas variáveis na distribuição normal Log,

Essa correlação foi observada para Ca e V% ($r=0,74$); Ca e Mg ($r=0,72$), A correlação entre a CTC e os metais foram em sua maioria positivas para os metais tóxicos como Cu, Pb, Cd, Zn, com exceção do Ar, com correlação negativa ($r=0,19$), o maior valor de correlação para esta variável foi entre a CTC e Mg ($r=0,75$) e CTC e Cu ($r=0,72$).

Boaventura (2011) em estudos sobre manguezais, encontrou relações positivas para estes metais, os metais Cu, Zn, Cr, Mn e Fe encontram-se todos significativamente correlacionados.

Para as demais variáveis pode-se ainda destacar as correlações positivas forte entre Ca e Cu ($r=0,76$); Cu e Mn ($r=0,84$); Fe e Cu ($r=0,76$); Fe e Mn ($r=0,72$) e Fe e Cr ($r=0,93$).

Os elementos com o maior número de correlações ($r > 0,7$) foram o K e o Cu pode-se inferir que está relacionado aos silicatos (material de origem), do que à atividade antrópica, Pode-se inferir que a correlação positiva forte entre os dois elementos K e Cu ($r=0,79$) atestam a origem litológica dessas variáveis nos solos estudados,

Alleoni et al, (2005), em amostras de solo, sendo cinco Latossolos, dois

Nitossolos e um Argissolo, coletados no horizonte A, encontraram correlações do Cd, Zn e Pb adsorvido com os seguintes atributos: pH, CTC, e com os teores de argila, de silte, de óxidos de ferro bem cristalinos e de alumínio em amostras de solo coletadas do horizonte A, Moreira (2004) encontrou correlação do Cd adsorvido com o pH, CTC e óxidos de Mn. Pierangeli et al, (2003) observaram que na menor força iônica a fração de Cd adsorvida foi correlacionada com argila, matéria orgânica, superfície específica, caulinita, óxidos de ferro com óxido de alumínio, quando estudaram a adsorção de Cd em solos brasileiros.

Dos atributos do solo, pH, CTC, acidez potencial e matéria orgânica (M.O), a capacidade de troca catiônica foi a que mais obteve correlação positiva com os metais em estudo. A correlação da CTC com os Metais Traços Metálicos em sua maioria está relacionada com as cargas de complexos de esfera interna (σ_{EI}) que é a carga originária da presença de íons, exceto H^+ e OH^- , que formam complexos com os grupos funcionais superficiais, ligando-se diretamente à estrutura cristalina dos minerais, Essa carga tem origem na adsorção específica de alguns ânions como fosfato, sulfato, silicato, e de cátions como Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, (Kinniburgh et al., 1976; Bowden et al., 1977; McBride, 1994).

Tabela 7 – Coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos químicos

	pH	H+Al	M.O.	CTC	V%	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Cd	Cr
pH	1.00											
H+Al	-0.10	1.00										
M.O.	0.21	-0.12	1.00									
CTC	0.21	0.31	0.31	1.00								
V%	0.28	-0.37	0.17	0.54	1.00							
Ca	0.31	-0.21	0.23	0.70	0.74	1.00						
Mg	0.24	-0.04	0.28	0.75	0.72	0.79	1.00					
Fe	0.21	-0.02	0.43	0.51	0.43	0.63	0.68	1.00				
Mn	-0.01	0.13	0.39	0.60	0.31	0.32	0.49	0.73	1.00			
Cu	0.17	0.01	0.35	0.72	0.64	0.76	0.84	0.76	0.72	1.00		
Cd	0.06	0.34	0.02	0.48	0.14	0.06	-0.06	-0.55	0.00	0.12	1.00	
Cr	0.10	0.05	0.42	0.42	0.23	0.52	0.49	0.93	0.66	0.66	-0.57	1.00
Ni	-0.23	-0.10	-0.05	0.43	0.44	0.29	0.32	0.11	0.38	0.48	0.27	0.16
Pb	-0.05	-0.15	0.04	0.26	0.48	0.40	0.24	0.25	0.32	0.42	0.62	0.26
K	0.19	0.06	0.28	0.79	0.66	0.74	0.89	0.46	0.44	0.79	0.64	0.37
As	-0.02	0.00	-0.28	-0.19	-0.21	-0.14	-0.14	-0.24	-0.33	-0.22	0.02	-0.22
Al	0.12	0.12	0.35	0.53	0.18	0.49	0.39	0.59	0.57	0.51	0.34	0.70
P	0.20	-0.09	0.35	0.33	0.34	0.54	0.34	0.36	0.32	0.51	0.21	0.41
Zn	0.30	0.05	0.34	0.39	0.30	0.46	0.36	0.42	0.59	0.58	0.37	0.37
Zr	0.11	0.08	0.27	0.47	0.14	0.44	0.29	0.48	0.47	0.37	0.19	0.61
Na	0.13	0.05	0.22	0.42	0.30	0.60	0.40	0.39	0.32	0.55	0.60	0.49
Co	-0.18	0.23	-0.07	0.37	0.02	-0.01	0.06	0.17	0.70	0.28	-0.10	0.24
V	0.23	0.14	0.42	0.66	0.47	0.60	0.60	0.73	0.65	0.72	0.45	0.70
Ti	0.00	0.00	0.15	0.07	-0.11	0.15	-0.08	0.32	0.32	0.13	-0.10	0.53

Tabela 7 – Continuação - Coeficiente de correlação de Pearson entre os atributos químicos

	Ni	Pb	K	As	Al	P	Zn	Zr	Na	Co	V	Ti
Ni	1.00											
Pb	0.13	1.00										
K	0.53	0.21	1.00									
As	-0.17	0.18	-0.15	1.00								
Al	0.52	0.18	0.48	-0.21	1.00							
P	0.35	0.43	0.42	-0.06	0.42	1.00						
Zn	0.25	0.68	0.39	-0.17	0.41	0.62	1.00					
Zr	0.42	0.17	0.40	-0.20	0.91	0.43	0.34	1.00				
Na	0.38	0.26	0.54	-0.15	0.66	0.73	0.55	0.69	1.00			
Co	0.37	0.04	0.19	-0.31	0.52	0.36	0.41	0.59	0.43	1.00		
V	0.59	0.23	0.67	-0.34	0.81	0.48	0.55	0.72	0.63	0.52	1.00	
Ti	0.33	0.22	-0.02	-0.12	0.76	0.35	0.18	0.78	0.53	0.44	0.48	1.00

5) Mapas de contaminação do solo por elementos-traço metálicos (As, Cd, Cu, Pb e Zn)

Não foi observada a existência de dependência espacial para cádmio, chumbo e zinco na área estudada, indicando que para a distância amostrada, para essas variáveis não foi possível selecionar nenhum modelo matemático que se ajustasse aos dados de campo pelo critério adotado, $r^2 \geq 0,7$ (Tabela 1), Com isso, foram considerados EPP- efeito pepita puro, ou caso exista dependência espacial para esta variável, ela se concentrou em uma faixa de solo com distâncias inferiores às amostradas,

Para as demais variáveis, arsênio e cobre, foi verificada a ocorrência de dependência espacial em profundidades distintas. O modelo selecionado foi o Exponencial, Esférico e Gaussiano Cu (0-5 cm); Cu (30-60 cm) ; As (0-5cm) obteve-se para ambos os metais fraca dependência (0,57%, 9,22% e 0,07%, respectivamente,

Com base nos semivariogramas ajustados foi possível a utilização da técnica da krigagem para as interpolações necessárias à construção dos mapas de isolinhas. Esses mapas indicam a localização e arranjo espacial de dos contaminantes.

Para as variáveis cádmio, chumbo e zinco não foi possível confeccionar mapas de isolinhas, visto que nenhum modelo matemático de semivariogramas pode ser ajustado, mas para estes metais elaborou-se mapas de krigagem no programa SURFER 8.

As Figuras 7, 8 e 9 referem-se aos mapas com modelos ajustados e os semivariogramas, são os mapas elaborados na distribuição log espacial das concentrações obtidas nas análises realizadas no ICP, para Pb, Cd e Zn em ambas as profundidades.

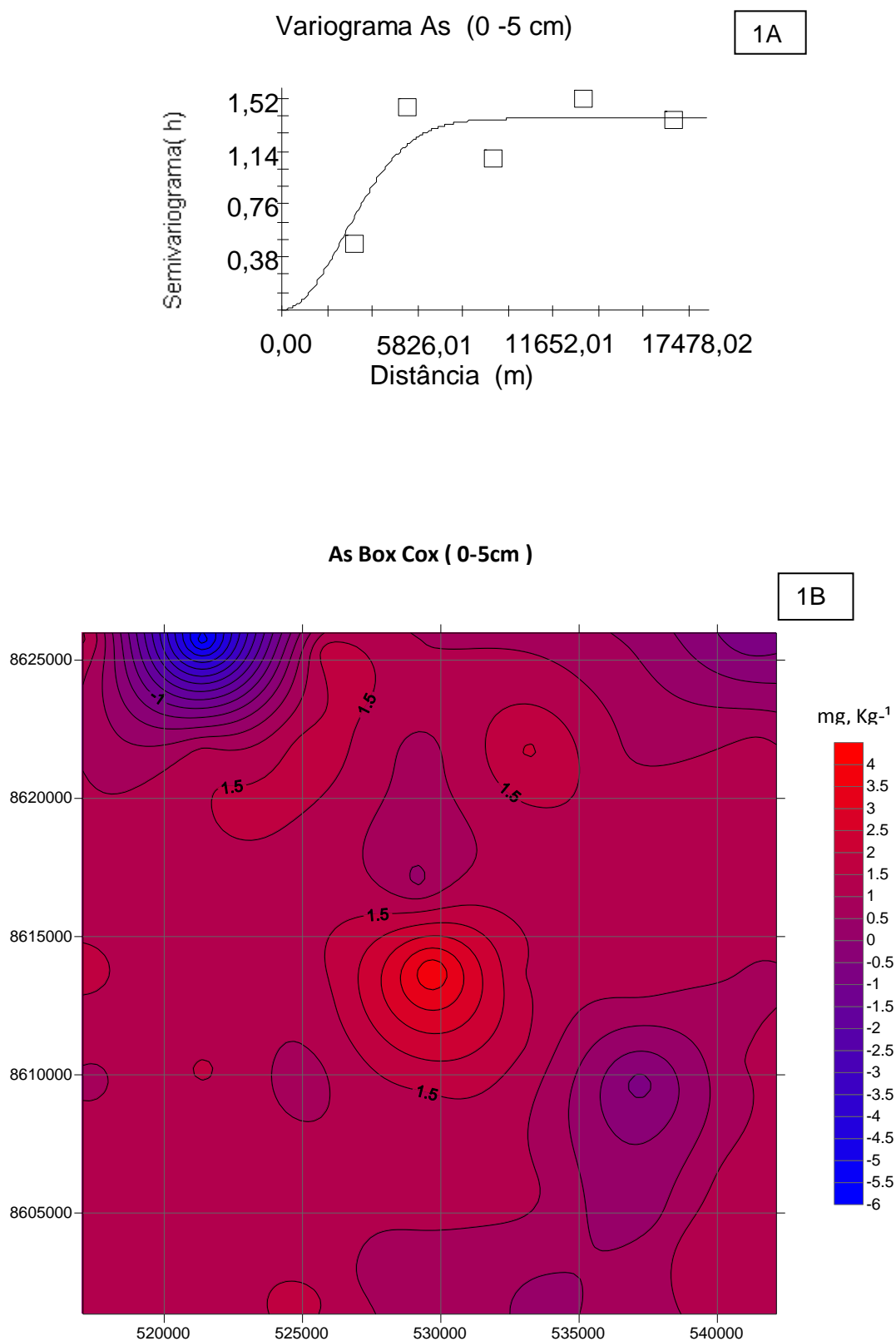
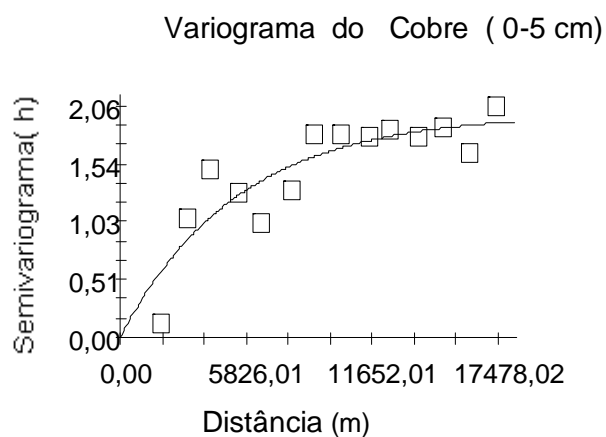


Figura 7 – (1A) - Semivariograma do arsênio na profundidade 0-5 cm;
(1B) - Mapa da distribuição espacial de arsênio

2A



;

Cu Box- Cox (0-5cm)

2B

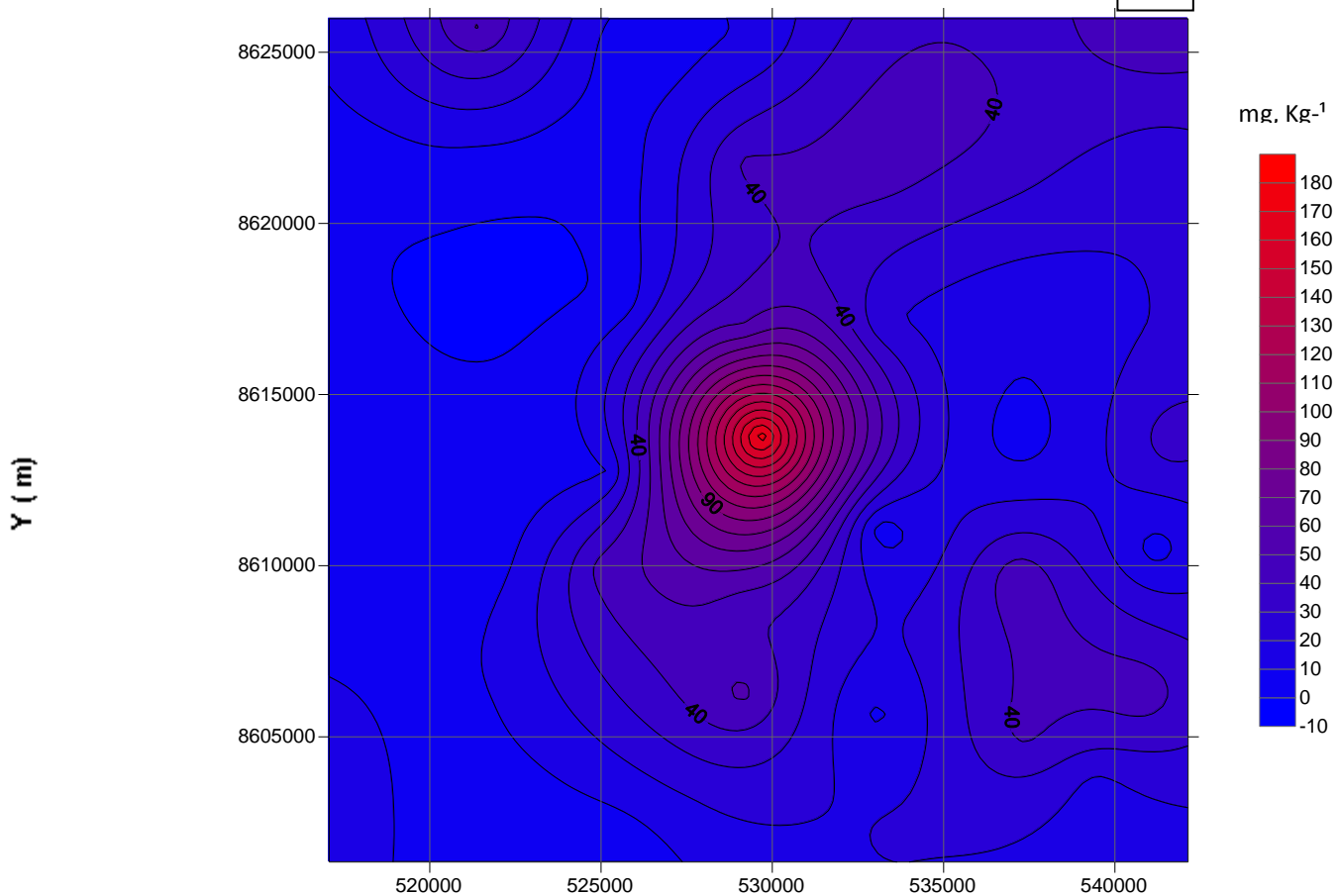
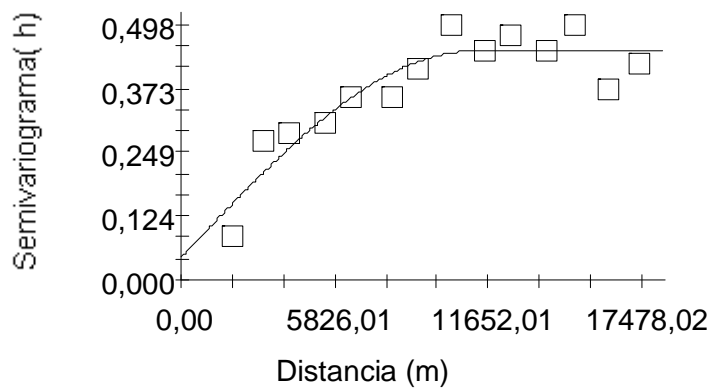


Figura 8 - (2A) - Semivariograma do cobre na profundidade 0-5 cm
(2B) - Mapa de distribuição espacial de cobre

Cu Box(0-5cm)

3A

Variograma Cu (30 – 60 cm)



3B

Cu Log (30 – 60 cm)

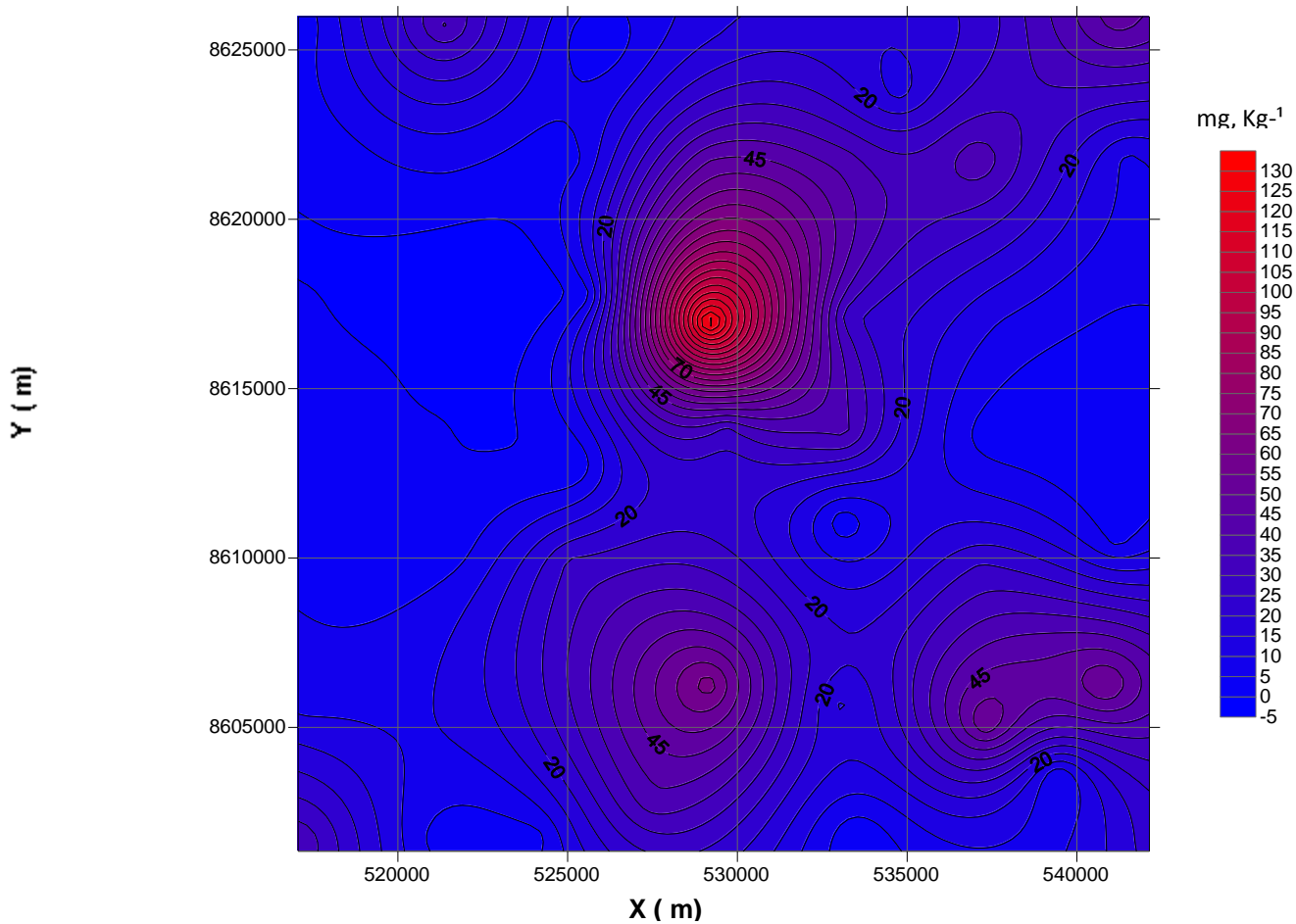


Figura 9 - (2A) - Semivariograma do cobre na profundidade 30-60 cm**Tabela 8 - I (2B) - Mapa de distribuição espacial de cobre variáveis da**

	Modelo	¹ Co	² (Co+C)	³ R²	⁴ RSS	⁵ IDE
As Box Cox (0-5 cm)	Gaussiano	0,001	1,38	0,037	0,214	0,07 %
Cd	-	-	-	-	-	EPP
Cu (0-5 cm)	Exponencial	0,001	1,99	0,769	0,778	0,57%
Cu Log (30-60cm)	Esférico	0,044	0,447	0,855	0,023	9,22%
Pb	-	-	-	-	-	EPP
Zn	-	-	-	-	-	EPP

1, Efeito pepita; 2, Patamar; 3, Alcance; 4, Coeficiente de determinação; 5, Soma dos quadrados dos resíduos; 6, Índice de dependência espacial, EPP – Efeito Pepita Puro.

O efeito pepita puro para as demais variáveis esta relacionada a continuidade, pela forma do variograma, em que para h aproximando-se de zero 0 , $g(h)$ já apresenta algum valor, Esta situação é conhecida como efeito pepita e é representada por Co ; o efeito pepita pode ser atribuído a erros de medição ou ao fato de que os dados não foram coletados a intervalos suficientemente pequenos, para mostrar o comportamento espacial subjacente do fenômeno em estudo, isto é, não é capturado um fenômeno numa escala maior, (LANDIM & STURARO, 2002),

Com base nesses resultados optou-se pelo uso da krigagem indicativa, onde as variâncias de krigagem, sendo condicionadas apenas pelo arranjo geométrico dos pontos e, portanto, independentes dos valores das amostras, não são normalmente medidas de acurácia da estimativa local, O enfoque passa a ser, neste caso, não estimar um determinado valor, como na krigagem ordinária, mas sim definir áreas com maior ou menor probabilidade que um determinado evento ocorra,(LANDIM & STURARO, 2002).

A partir dessa premissa, os mapas de krigagem foram elaborados no SURFER 8, para os demais elementos foram elaborados e estão descritos nas figuras que seguem.

a. Cobre

As concentrações de Cobre nas duas profundidades observa-se maior concentração do metal no centro do Grid, onde está a maior contaminação, referente ao ponto localizado próximo a antiga Fábrica COBRAC. A contaminação superficial está relacionada ao impacto antrópico, sendo observadas plumas de contaminação a nordeste onde encontra-se a BR – 324, plumas a Sudeste na região de São Francisco do Conde a cidade é conhecida como pólo petroquímico da Bahia. No sudoeste encontra-se uma área livre de contaminação, pelo fato de encontrar nessa região ainda importantes fragmentos de vegetação nativa. Os pontos dessa região foram coletadas em Mata Atlântica secundária. Na profundidade de 30-60 cm as plumas de contaminação assemelham-se as plumas da superfície, porém com concentrações maiores e distinção em relação a pluma central, pode-se inferir que o Cu sofreu percolação através da solução do solo do horizonte superficial ao subsuperficial, ou esteja relacionado ao material de origem.

b. Arsênio

Para o arsênio, as plumas de contaminação estão mais intensas nas duas profundidades, em relação aos outros metais, isso deve-se as altas concentrações de Fe na região, que pode levar a ocorrência de arsenopirita. Segundo PIROBELLI (2002) os oxianions de arsênio são difíceis de serem lixiviados da solução do solo. Considera-se a contaminação por ar a maior de todos os metais analisados, o elemento possui mais origem litogênica devido as altas concentrações de ferro em toda a região.

c. Cádmio

Para o cádmio, as plumas de contaminação assemelham-se nas duas profundidades, as maiores concentrações encontradas foram na direção Sul em direção ao leste, trata-se da região da Bacia Hidrográfica do Subaé, os

pontos dessa região foram coletados próximos a área de mangue e próximos a áreas com influência de Maré, alguns em área com sedimentos.

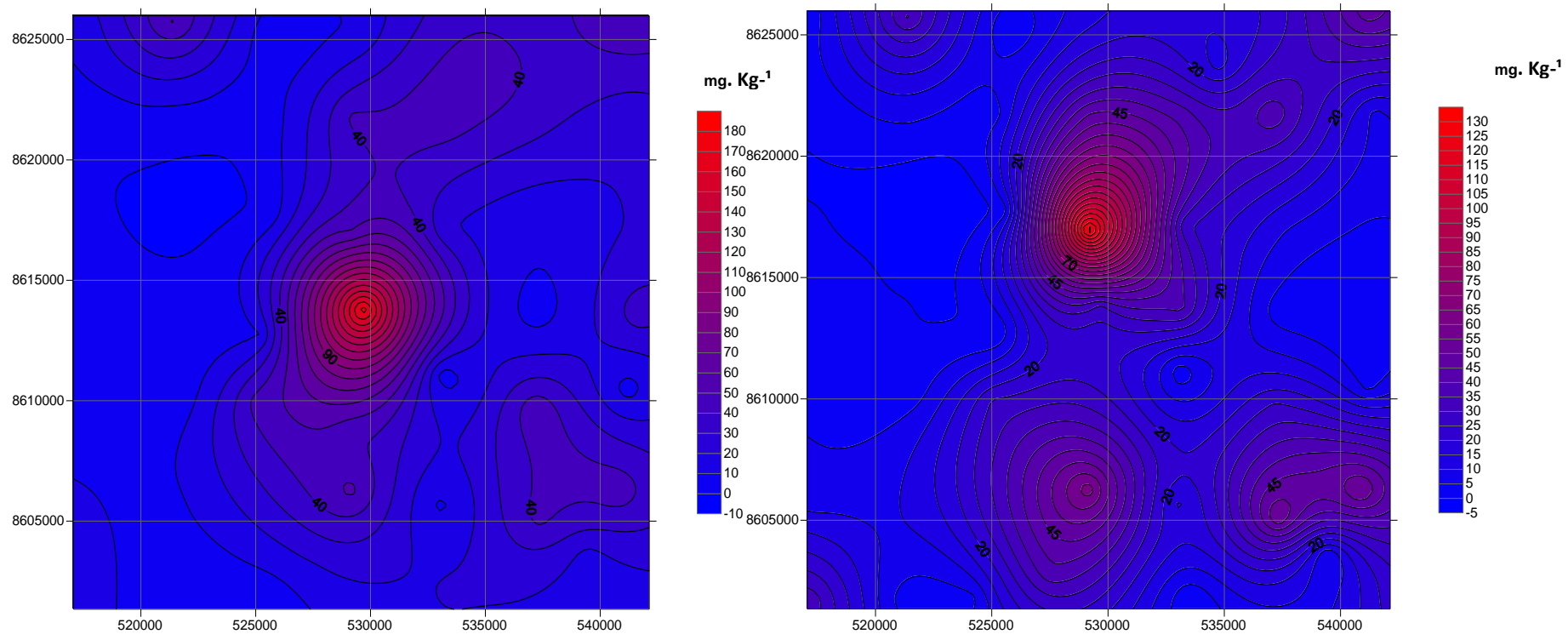


Figura 10 – Krigagem indicativa do cobre em duas profundidades (0-5 e 30-60 cm)

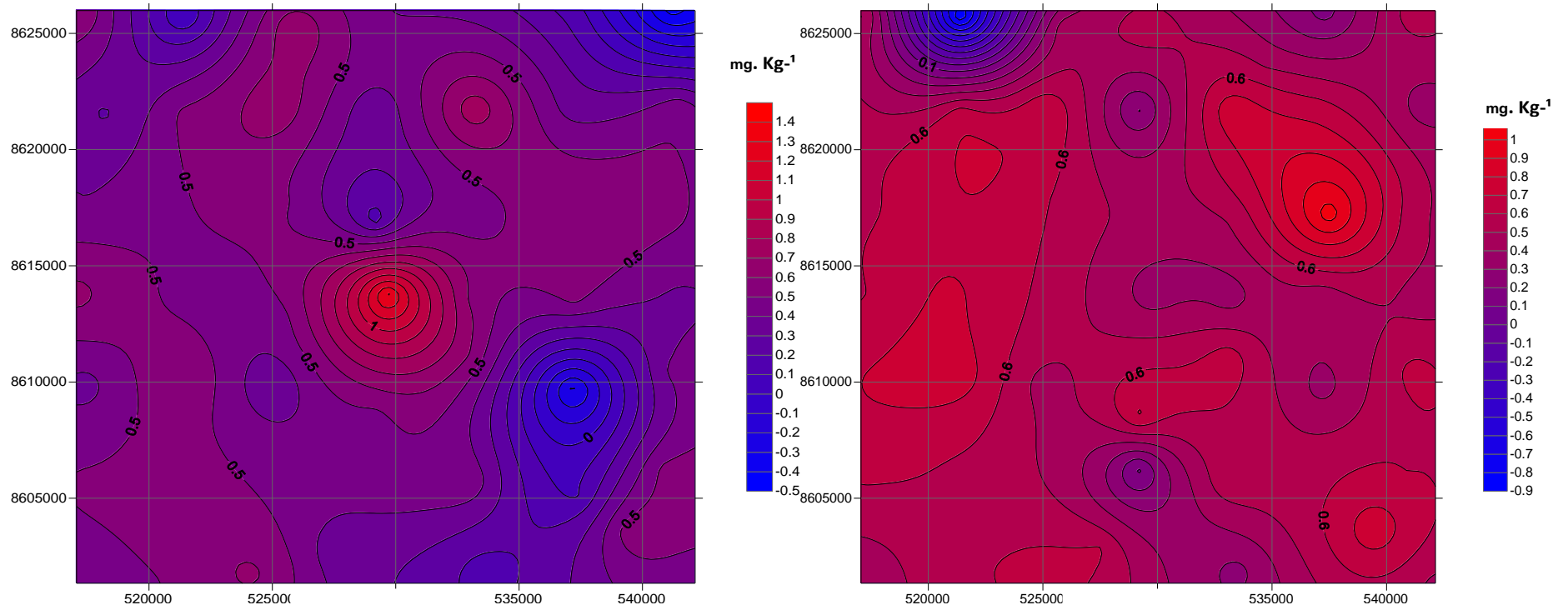


Figura 11 – Krigagem indicativa do arsênio em duas profundidades (0-5 e 30-60 cm)

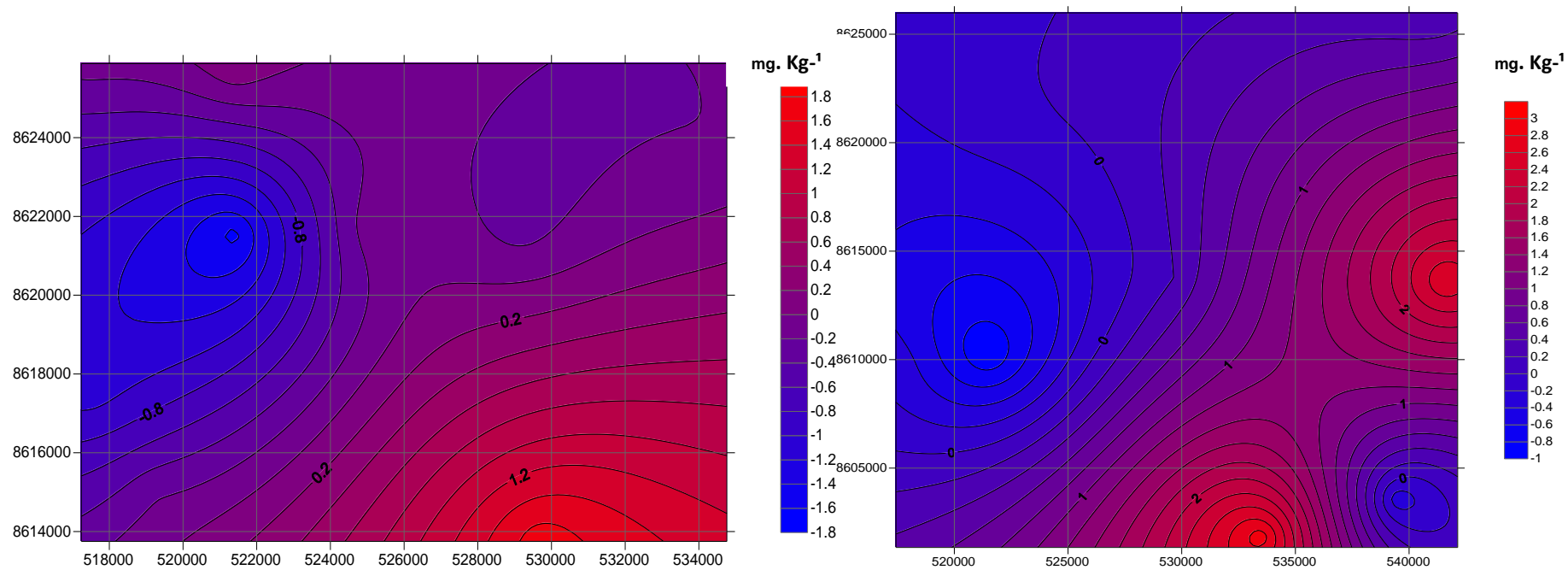


Figura 12 – Krigagem indicativa do cádmio em duas profundidades (0-5 e 30-60 cm)

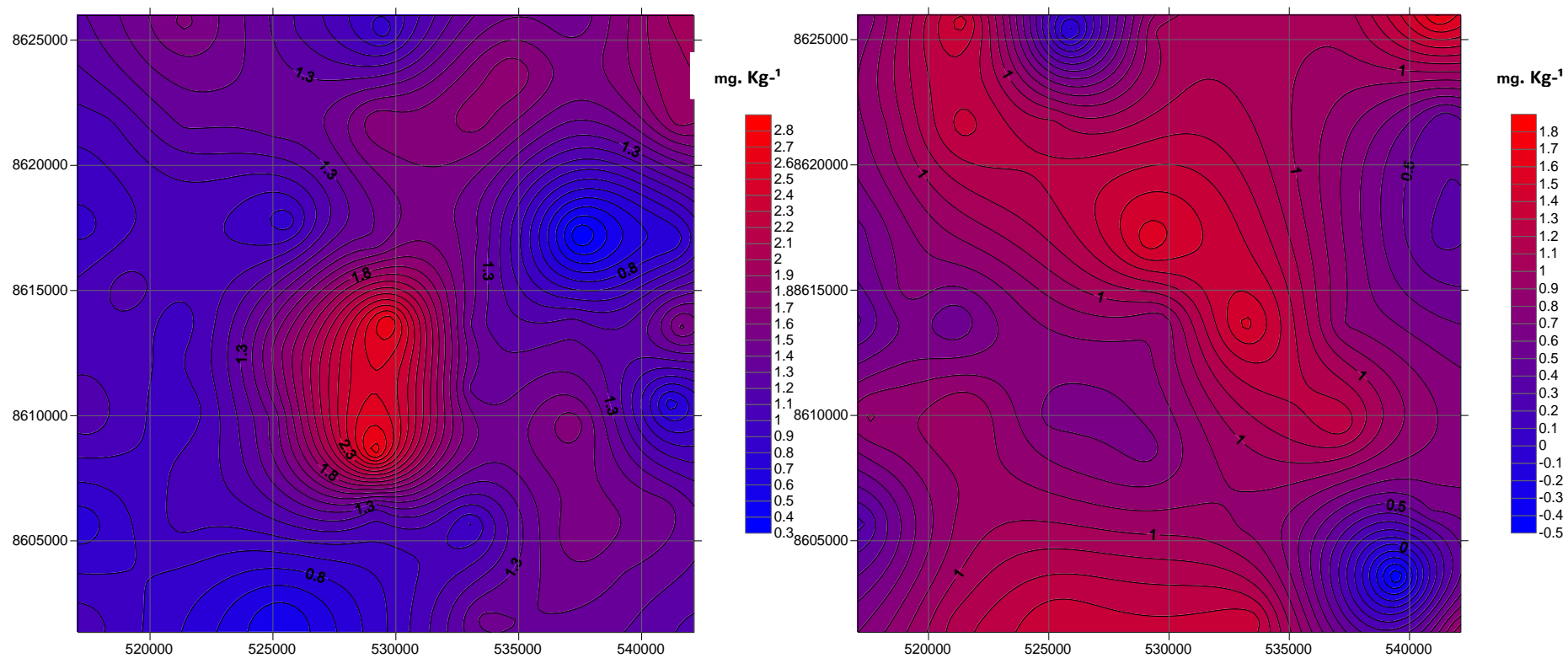


Figura 13 – Krigagem indicativa do zinco em duas profundidades (0-5 e 30-60 cm)

d. Zinco

O diagnóstico de contaminação antrópica pressupõe que os altos teores no solo e o acúmulo de Zn na camada superficial não sejam naturais, observa-se os maiores teores na pluma de contaminação na região Central, região mais contaminada por outros metais do estudo por conta da localização da antiga fábrica de chumbo, percebe-se a contaminação em praticamente toda a área do grid do mapa para as duas profundidades com concentrações maiores para a profundidade de 30-60.

e. Chumbo

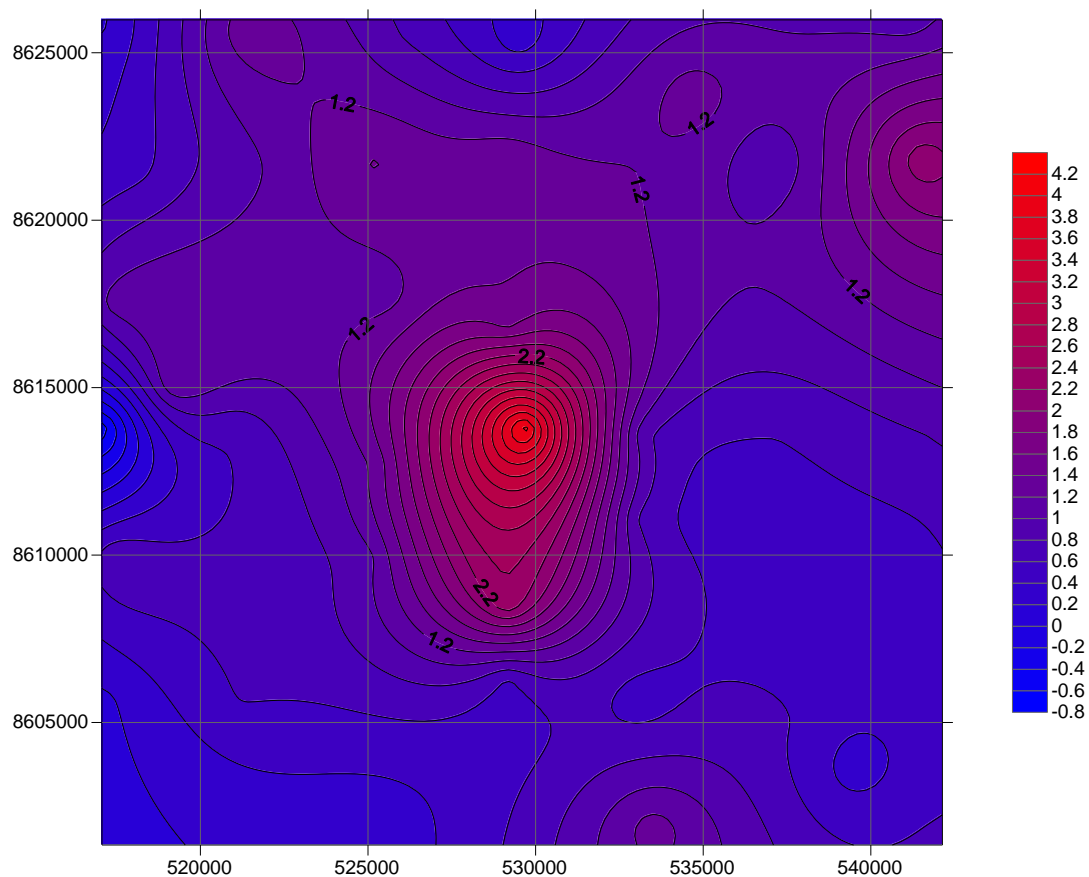


Figura 14 – Krigagem indicativa do Chumbo na profundidade (0- 5 cm).
Logaritmo dos valores.

Para os metais observou-se que o valor máximo encontrado para o chumbo, pertence ao ponto situado na antiga fábrica, o valor corresponde a presença da escória. Valores semelhantes foram encontrados por McGrath (2003), onde o elemento chumbo teve valores de mínimo, máximo e médio de 25,1, 154,1, e 14842,1 mg kg⁻¹ respectivamente.

Para chumbo e cádmio os valores de máximas ultrapassam o limite de Prevenção indicado pelo CONAMA e CETESB (Tabela 9),

Tabela 9– Valores de referência (mg kg⁻¹) adotado pelas instituições ambientais

Elemento	Origem	Prevenção	Agrícola	Residencial	Industrial
Cádmio	CONAMA	1,3	3,00	8,0	20
Cadmio	CETESB	1,3	3,00	8,0	20
Chumbo	CETESB	72	180	300	900
Chumbo	CONAMA	72	180	300	900
Zinco	CETESB	300	450	1000	2000
Cobre	CETESB	60	200	400	600

Três amostras (14, 25 e 32) ultrapassaram esse limite para o chumbo, A amostra 14 trata-se de uma área residencial próxima a rodovia. A amostra 25, o local onde funcionava a fábrica com resíduo do processo industrial e a amostra 32, situada num plantio de bambu, próxima a BA 420, local pertencente a Fábrica Penha, que beneficia celulose. As amostras 25 e 32, pertencem ao grupo Santo Amaro, e são solos classificados como Vertissolos, solos que apresentam argilas com mineralogia 2:1, argilas expansivas como vermiculita e esmecitita, o que explica as maiores concentrações encontradas, pois outros pontos situados próximos a fábricas ou rodovias não apresentaram teores acima do máximo permitido pela legislação como o ponto 21, que pertence a mesma formação geológica, mas a classificação pedológica é Argissolo Vermelho Amarelo.

Para o chumbo, elemento que apresentou a maior concentração, a pluma de contaminação, parte de centro em direção ao nordeste, noroeste e Sul- Sudeste na profundidade de 0 a 5 cm, indicando a ação antrópica como o maior influenciador da contaminação da região nessa profundidade, nessas direções a Norte – Nordeste, encontra-se a BR – 324, e as cidades de Terra Nova e Conceição do Jacuípe, área urbanizada e amostras coletadas em áreas de pasto.

6) Índice de Geoacumulação (I_{GEO}) e Grau de contaminação modificado (mC_d)

Os valores encontrados para o índice de geoacumulação encontram-se na tabela 10, comparando as médias obtidas na digestão total dos metais Cu, Pb, As e Zinco, com o índice de geoacumulação e o fator de enriquecimento (EF). Optou-se por analisar apenas a profundidade de 0 a 5 cm, pois nessa profundidade foram gerados mais índices da geoacumulação.

Na totalidade das amostras estudadas, o grau de contaminação modificado (mC_d) foi de muito alto com a maior porcentagem de 24,48% das amostras. Os maiores valores encontrados na classificação >32(ultra alto), foram os pontos 32 e 25, pontos que na avaliação da concentração dos metais foram também os que obtiveram os maiores valores sendo comprovados no estudo do mC_d , estes valores máximos encontram-se na formação Santo Amaro, caracterizado pela presença de folhelhos e argilas expansivas com alto grau de retenção dos metais poluentes. (Figura X)

Em contraste com a formação Brotas que possui os valores mais baixos para o mC_d , devido a lixiviação dos poluentes nos arenitos, e possível contaminação do lençol freático.

Tabela 10- Índice de Geoacumulação (I_{GEO}) e Grau de contaminação modificado (mCd)

Amostras	mCd	I_{GEO} Cu	I_{GEO} Pb	I_{GEO} As	I_{GEO} Zn
1	5,05	7,09	8,23	2,06	2,83
2		29,29	1,94		5,84
3	11,98	1	36,01	2,46	2,36
4	2,92	82,25	1,32	1	2,27
5	14,42	4	10,6	8,09	31,88
6		2,98		3,91	13,71
7	13,85	4,27	3,74	1	43,56
8	6,98	1,72	18,14	1	1,69
9	14,19	2,71	44,98	1,72	2,99
10	38,07	1,8	139,33	2,44	3,42
11	12,49	3,53	11,83	5,9	25,14
12	15,3	3,86	7,73	16,79	29,59
13	7,44	2,95	3,19	6,32	13,14
14	17,71	4,38	44,85	2,14	16,77
15	2,52	1	1	1	1
16	23,24	1,16	82	1,7	2,17
17	19,87	1,74	69,71	1,66	1
18	10,26	4,39	15,88	4,05	14,01
19		1,78		7,78	13,67
20		1		10,52	1
21		1,77		9,13	2,75
22	2,99	3,88	1	2,24	1,64
23	8,37	1,93	23,57	1,56	1,27
24	27,8	5,69	95,93	1,44	6,75
25	1652	15,04	1652	59,43	274,74
26	8,13	4,18	3,63	10,02	11,79
27	3,78	1	1,31	2,43	4,27
28	5,22	6,66	2,02	1,69	10,07
29	10,53	2,56	31,67	1,18	2,19
30		1,3		2,07	1,26
31	7,82	3,74	4,27	5,73	14,19
32	111,74	3,48	120,72	8,27	310,87
33	4,23	1,08	1,81	2,7	5,31
34	8,79	4,04	1,88	1,31	24,87
35	2,78	1,08	1,16	1,88	1
36	2,77	88,36	1	1,27	1,73
37	3,71	55,71	2,84	1,4	3,52
38	2,74	30,71	1,23	1,63	1
39	6,37	4,46	1,85	8,71	7,83
40	3,01	1,51	1	2,12	1,81
41	8,1	3,62	2,12	3,43	19,75

42	4,3	8,63	1,01	2,38	6,73
43		1,59		7,84	6,33
44		1		1,26	
45		1,23	11,94	1,85	
46		3,14		1,55	1,31
47	5,23	3,97	6,59	1	6,26
48	7,7	1,38	1	10,12	12,59
49	3,46	2,65	1,51	1,89	3,34

I_{geo} Cu 0-5 cm

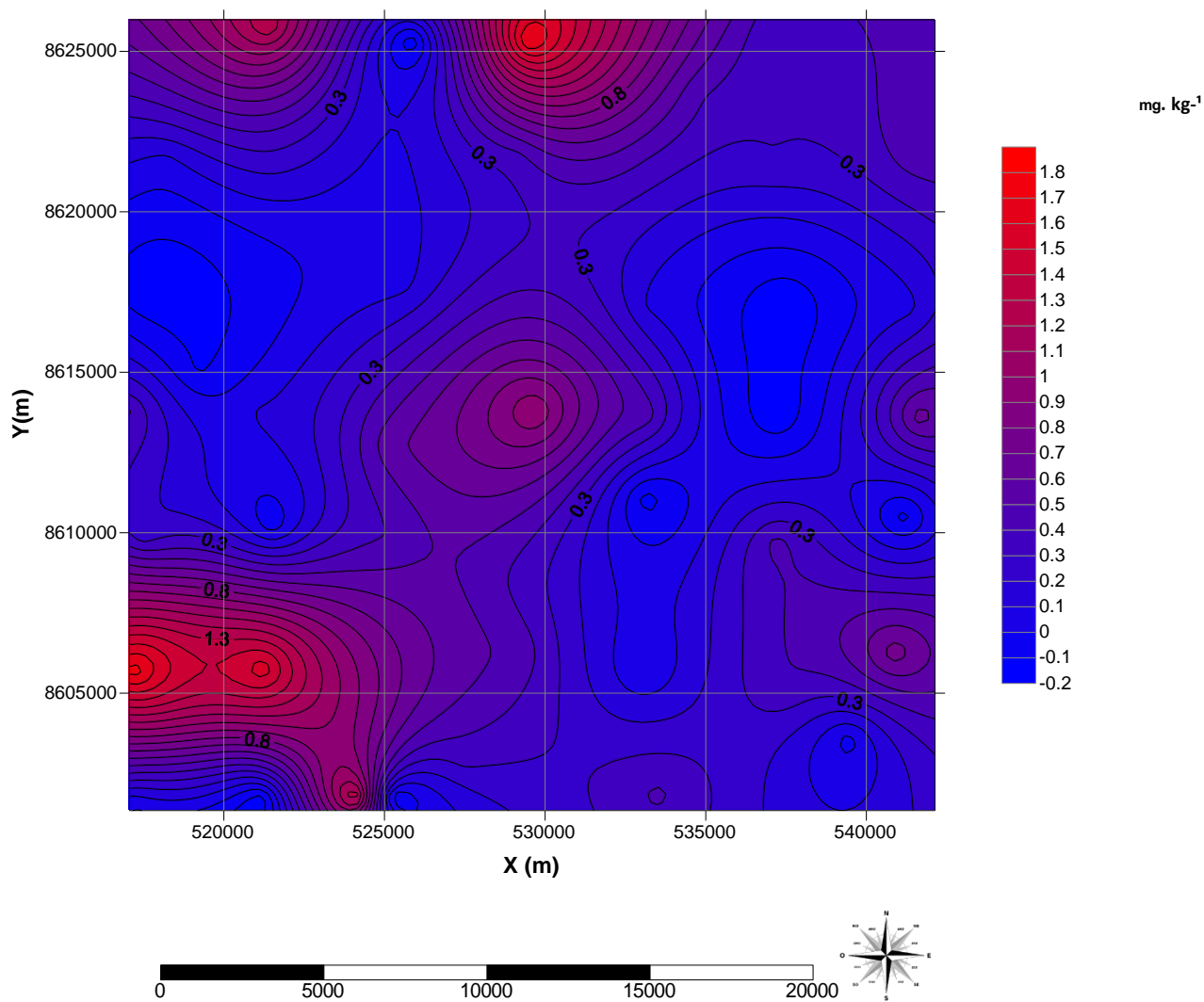


Figura 15 – Krigagem indicativa do Índice de Geoacumulação do Cobre na profundidade de 0-5 cm.

Os índices de contaminação para o cobre obteve classificação de contaminação moderada com 38,77% das amostras encontradas no intervalo de 1 a 2 (contaminação moderada), incluindo o ponto 25 dentro da classificação ultra alto de contaminação, para esta variável observa-se também a formação Santo Amaro como influenciando a presença deste metal, na região, observa-se também alguns pontos situados no Grupo ILHAS,, o que pode está relacionado com a presença de sedimentos.

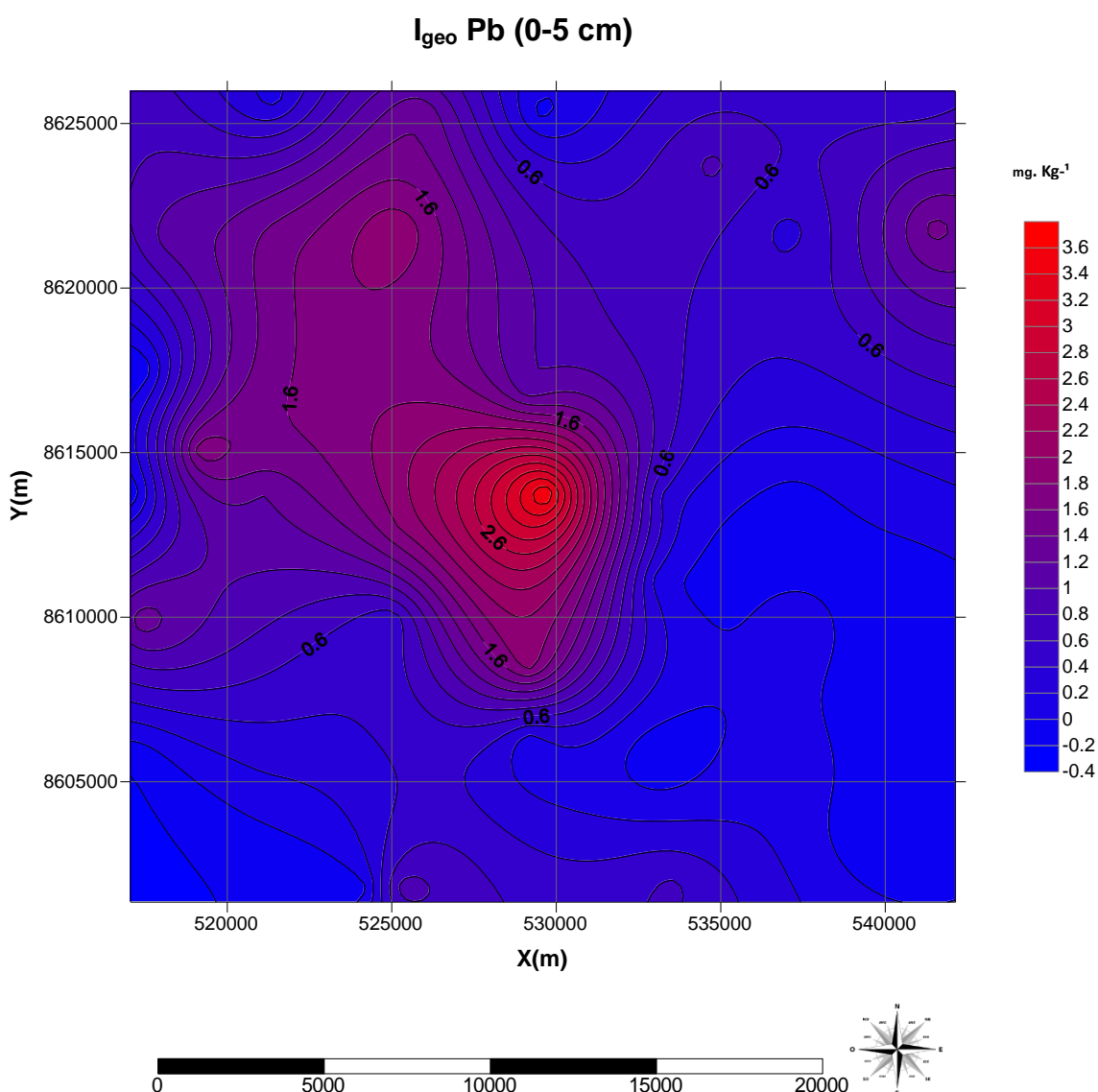


Figura 16– Krigagem indicativa do Índice de Geocumulação do chumbo na profundidade de 0 – 5 cm

Para o chumbo, os valores para o índice de contaminação ultrapassam a classificação >5 em sua maioria, sendo seus valores considerados extremamente altos em comparação com os demais valores, observa-se ainda a influencia do grupo Santo Amaro e alguns pontos isolados das formações Ilhas e Barreiras, observa-se que os pontos dessas formações que obtiveram esta classificação, encontram-se sob forte influencia antropica de rodovias e agricultura. Sendo que alguns pontos distantes da fbrica como o ponto 1 com $I_{geo} = 8,23$, é area de pasto e a formação é Barreiras, sendo o solo arenoso, pode está realxionado ao uso de fertilizantes ou agrotoxicos

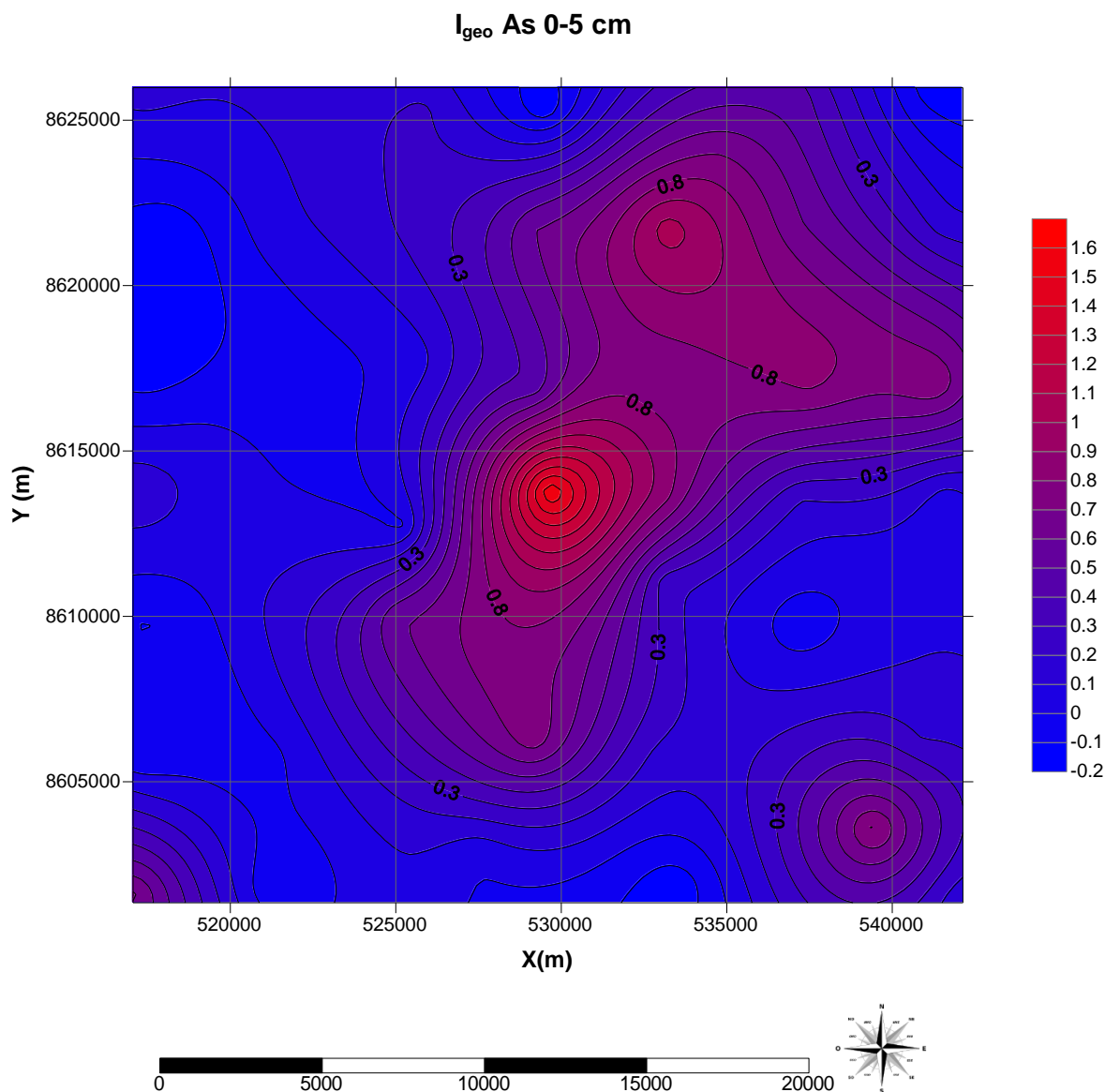


Figura 17 – Krigagem indicativa do Índice de Geocumulação do Arsênio na profundidade de 0 – 5 cm

O As nesta classificação encontra-se diferente dos demais, na classe moderada em sua maioria, revelando a fonte litogenica deste elemento (relação com as rochas do grupo Santo Amaro).

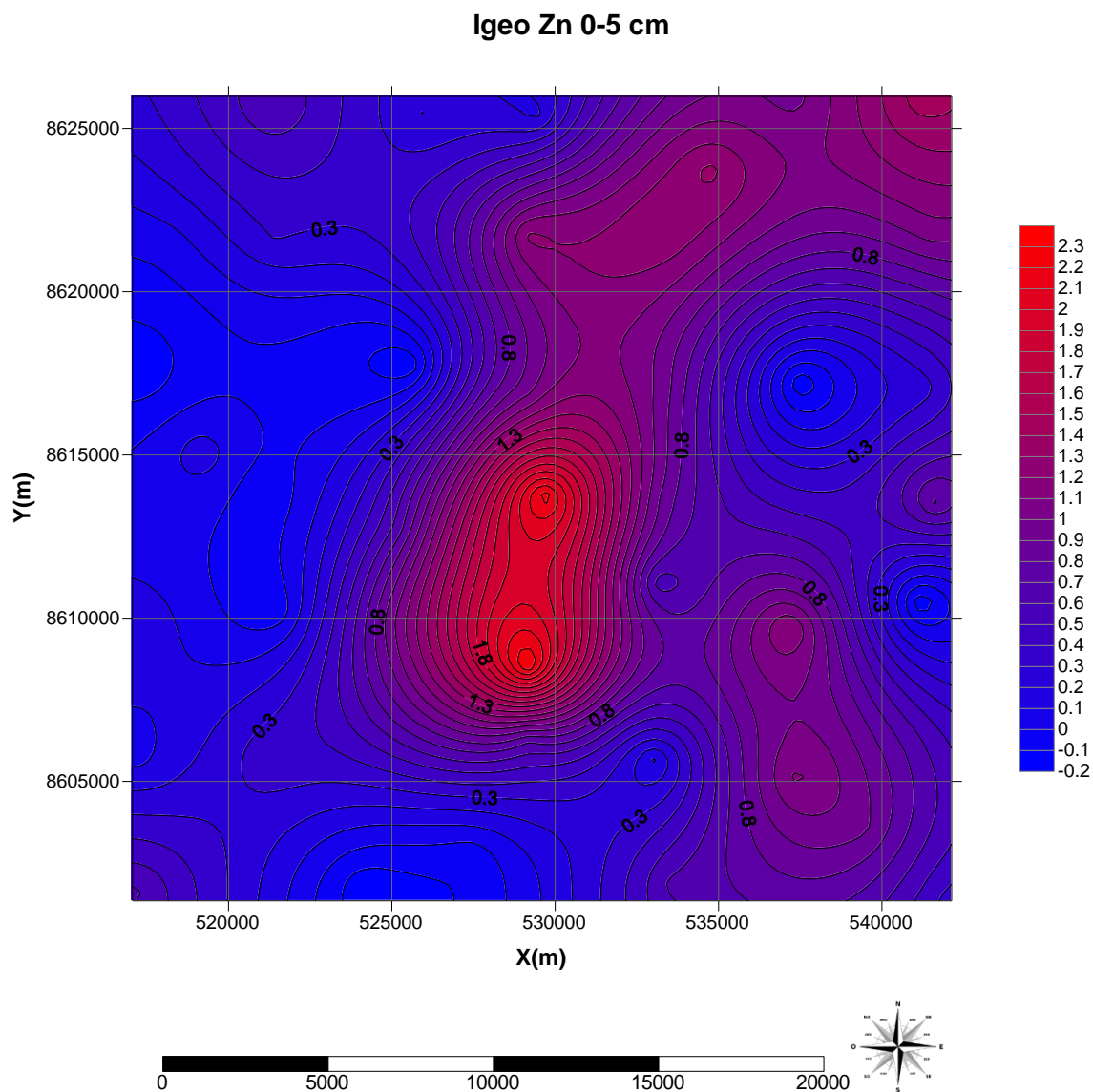


Figura 17 – Krigagem indicativa do Zinco na profundidade de 0 – 5 cm.

O zinco assim como o Cu, o Pb, também possui classificação de contaminação extremamente alta, com maior representatividade do

grupo Santo Amaro, e alguns pontos do Brotas e Barreiras, demonstra que o zinco da região é de origem antrópica.

CONCLUSÃO

Os processos de acumulação e transporte de contaminantes através do solo dependem da natureza do contaminante e do tipo do solo em questão. A composição e as propriedades dos resíduos são fatores significativos no desenvolvimento da interação com o substrato do solo. Se, contudo, for possível estimar as propriedades físicas e químicas mais importantes dos contaminantes e conhecer bem as características do solo, poderemos compreender melhor o seu transporte e, assim, dimensionar melhores barreiras naturais ou artificiais para áreas contaminadas ou para futuras áreas de disposição do resíduo.

Demonstramos através deste estudo que:

+ Embora a poluição mais severa esteja concentrada numa raio de 5 km entorno da usina metalúrgica, a área rural estudada se revela poluída numa grande extensão.

+ A totalidade dos pontos coletado apresentaram um índice de poluição superior ou igual a moderado.

+ Existe uma forte relação entre as formações rochosas, as classes de solo e a geoquímica do solo. Na região mais impactada próxima a usina, as rochas sedimentares argilosas (folhelhos) dos grupos Santo Amaro e Ilhas apresentam um teor natural superior às formações mais distantes, se somando a fonte antrópica. Um estudo mais detalhado é necessário para distinguir as duas fontes.

+ Foi identificado o impacto das rodovias na contaminação do solo por chumbo, mostrando também a importância de aprofundar, com estudo isotópico, as diferentes origens das poluições.

ANEXO

Resultados das análises químicas das 96 amostras de solos.

Legenda

1	Formação Barreiras
2	Complexo Caraiba-Paramirim
3	Brotas
4	Sto Amaro
5	Ilhas
6	Mangue?
1	HPA4?
2	LAA2
3	PVA1
4	PVA10
5	PVA12
6	PVA22
7	PVD6
8	V5
9	V7

Profundidade de 30-60 cm (Bases, acidez e CTC em $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, MO em %)

	Litologia	Classe Solo	pH CaCl2	Ca trocável	Mg trocável	Al trocável	K trocável	Na trocável	H + Al	M.O	CTC
1	1	7	5,40	2,20	0,80	0,40	0,13		7,49	0,84	10,62
2	2	7	4,30	8,00	3,00	0,50	0,15	0,03	5,18	6,21	16,36
3	1	5	5,20	1,20	1,00	0,40	0,22	0,03	4,19	0,67	6,64
4	3	5	4,70	1,80	2,60	3,60	0,13		13,10	0,89	17,63
5	4	8	6,10	25,00	7,86	0,40	0,31	0,06	10,13	4,34	43,36
6	4	8	5,70	25,50	6,50	0,40	0,25	0,12	5,51	8,42	37,89
7	4	8	5,30	34,60	5,40	0,50	0,27	0,12	18,38	3,12	58,78
8	1	5	4,80	1,30	1,10	1,50	0,04	0,06	11,78	1,43	14,28
9	1	7	4,30	2,10	1,90	1,00	0,27		9,80	1,85	14,07
10	1	5	4,80	3,00	1,60	0,50	0,09		7,49	0,17	12,18
11	4	5	6,50	40,00	4,60	0,40	0,31	0,22	0,56	12,99	45,69
12	4	8	5,90	33,04	16,36	0,60	0,40	0,31	11,45	1,56	61,56
13	4	8	4,60	20,60	15,40	2,50	0,15	0,19	19,70	6,21	56,03
14	5	8	4,40	7,50	2,50	0,40	0,36		7,49	1,03	17,86
15	2	5	4,40	2,00	2,00	0,40	0,09		5,18	0,43	9,27
16	1	2	4,10	2,50	0,90	0,50	0,02	0,03	6,83	0,33	10,28
17	1	5	3,50	0,80	0,60	3,50			2,21		3,61
18	4	9	4,40	40,00	6,00	0,40	0,05	0,09	7,16		53,31
19	4	8	4,10	41,00	8,20	0,60	0,15	0,22	13,76	1,09	63,32
20	4	8	5,80	16,80	10,60	0,50	0,31	0,12		0,84	27,83
21	4	3	4,90	10,00	2,00	0,20	0,24		2,87	0,58	15,11
22	1	2	3,40	0,80	0,20	2,20	0,05		7,16		8,22
23	1	2	3,40	2,60	0,40	1,60	0,04	0,03	10,13	1,14	13,20
24	1	5	5,30	13,40	3,40	0,40	0,18	0,06	0,89	2,18	17,93

25	4	8	4,30	2,80	27,40	2,80	0,49	0,12	10,13		40,94
26	4	9	5,40	51,00	4,00	0,40	0,27	0,31		0,08	55,58
27	5	4	5,10	4,60	1,20	0,40	0,46	0,03	13,76	0,84	20,05
28	5	8	3,90	4,00	6,00	4,20	0,47	0,15	29,27	5,92	39,90
29	1	5	4,90	4,00	0,40	0,50	0,11	0,03	13,43	1,08	17,97
30	1	2	3,40	0,60	0,20	3,40	0,09	0,03	28,61	0,98	29,53
31	4	2	4,70	16,40	3,60	0,60	0,52	0,09	20,03	2,66	40,64
32	4	9	5,50	25,40	0,60	0,40	0,47	0,22	27,95	1,14	54,64
33	5	9	5,20	2,00	3,00	0,80	0,54	0,06	14,42	0,14	20,03
34	4	4	5,30	40,00	7,40	0,60	0,62	0,31	22,34	6,21	70,67
35	5	3	4,00	0,80	0,80	4,00	0,16	0,06	29,93	1,77	31,76
36	3	8	4,40	3,00	2,00	1,20	0,31	0,15	15,74	0,30	21,20
37	3	5	4,80	3,20	1,80	0,50	0,44	0,09	13,43	0,67	18,96
38	3	5	4,00	2,00	0,20	1,60	0,07	0,03	7,16		9,46
39	4	8	5,50	43,00	3,60	0,50	0,46	0,34	9,14	0,43	56,54
40	5	4	4,20	4,60	1,20	1,40	0,36	0,40	12,44	0,30	19,01
41	4	4	4,60	33,20	3,00	0,40	0,47	0,25	18,05	1,31	54,97
42	5	4	6,10	24,00	8,00	0,20	0,38	0,34	5,18	26,90	37,90
43	4	8	4,30	37,20	10,80	0,10	0,47	0,49	5,51	2,09	54,47
44	3	5	4,30	1,50	1,10	0,10	0,11	0,03	9,14	0,17	11,88
45	1	1	3,70	1,20	0,80	1,20	0,24	0,09	6,83		9,16
46	5	6	6,50	18,40	6,00	0,40	0,51	1,08		0,20	25,99
47	5	6	5,30	27,00	2,40	0,40	0,36	0,22	13,43	5,16	43,41
48	4	4	5,20	18,80	1,20	0,10	0,22	0,09	15,08	2,77	35,39
49	5	4	5,00	8,60	2,40	0,30	0,27	0,09	14,42	0,54	25,79

Profundidade de 30-60 cm (Bases, acidez e CTC em $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, MO em %)

	Litologia	Classe Solo	pH CaCl_2	Ca trocável	Mg trocável	Al trocável	K trocável	Na trocável	H + Al	M.O	CTC
1	1	7	4,50	0,60	0,60	1,50			11,78	0,34	12,98
2	2	7	5,20	1,50	1,90	0,40			5,51	0,94	8,91
3	1	5	5,10	0,80	0,20	1,40	0,11		4,19	0,94	5,30
4	3	5	4,50	0,20	2,80	9,40	0,09		11,12		14,21
5	4	8	6,20	27,00	4,40	0,60	0,15	0,19	8,15		39,88
6	4	8	6,20	35,50	9,50	0,40	0,20	0,62	4,85		50,67
7	4	8	5,30	23,00	7,00	7,60	0,16	0,46	22,67	0,34	53,30
8	1	5	3,70	0,50	0,10	2,30			8,81	0,40	9,41
9	1	7	4,50	0,60	0,40	2,50	0,05		11,45	3,70	12,51
10	1	5	4,50	0,50	0,90	2,30			8,15	0,53	9,55
11	4	5	6,80	36,80	18,20	0,60	0,07	1,30			56,37
12	4	8	5,00	11,00	16,60	9,00	0,16	1,11	18,71		47,59
13	4	8	4,50	2,60	9,40	23,00	0,16	0,22	31,25		43,63
14	5	8	3,80	4,80	2,20	5,50	0,31		11,78		19,09
15	2	5	3,40	0,50	0,10	2,00			6,83		7,43
16	1	2	3,10	1,50	0,10	2,40			8,15	0,66	9,75
17	1	5	3,20	0,50	0,50	4,50	0,05		6,50		7,56
18	4	9	6,20	36,00	4,00	0,40	0,36	0,25	0,23		40,84
19	4	8	3,00	6,00	10,00	27,00	0,16	0,22	35,87		52,25
20	4	8	6,80	5,80	20,20	0,50	0,07	0,19			26,26
21	4	3	5,40	10,40	3,00	0,20	0,16	0,06	3,20		16,83
22	1	2	3,60	0,60	0,20	2,20		0,09	9,47	0,40	10,36
23	1	2	4,50	0,40	0,40	2,80			10,79	3,55	11,59
24	1	5	5,80	1,00	0,80	1,80			14,42		16,22

25	4	8	4,80	43,00	5,40	0,40	0,47	0,19	4,85		53,91
26	4	9	6,00	39,20	5,20	0,40	0,11	0,19			44,69
27	5	4	4,70	3,00	1,20	0,40	0,11		7,16		11,47
28	5	8	3,30	1,60	3,60	16,20	0,27	0,46	43,79		49,73
29	1	5	3,40	1,20	1,00	2,00	0,11		14,09		16,40
30	1	2	3,40	0,40	0,20	3,20		0,12	24,32		25,04
31	4	2	4,20	6,00	8,00	11,00	0,33	0,31	33,89		48,53
32	4	9	6,40	31,00	17,00	0,50	0,76	0,83			49,60
33	5	9	4,00	2,00	1,20	0,50	0,25		4,19		7,65
34	4	4	4,30	32,00	7,40	0,80	0,60	0,56	20,69	0,66	61,25
35	5	3	3,90	0,60	0,20	4,00	0,05		17,06	1,25	17,92
36	3	8	3,90	2,00	1,40	2,60	0,11		9,14		12,65
37	3	5	4,20	1,00	1,60	3,00	0,25	0,06	14,42		17,34
38	3	5	3,50	1,00	1,00	12,00	0,33	0,09	20,03		22,45
39	4	8	6,70	35,00	19,60	0,40	0,16	0,37			55,13
40	5	4	3,70	4,40	2,00	11,20	0,15	0,12	19,04		25,71
41	4	4	4,00	22,80	5,20	12,80	0,51	1,08	6,83		36,42
42	5	4	6,30	30,40	27,00	0,20	0,42	0,34		0,94	58,16
43	4	8	4,70	32,00	25,40	0,20	0,36	0,96	10,13	1,97	68,85
44	3	5	3,80	1,50	0,30	3,10	0,05		5,84		7,70
45	1	1	3,80	0,80	1,20	0,20			12,44		14,44
46	5	6	6,70	15,00	11,20	0,10	0,76	3,09	5,84	0,34	35,90
47	5	6	4,00	22,00	2,40	5,60	0,31	0,68	15,41		40,80
48	4	4	5,60	27,00	6,00	0,80	0,22	0,31	8,48		42,01
49	5	4	4,20	3,60	3,60	2,40	0,13	0,15	5,84	2,74	13,32

Teores de metais no solo, em mg kg⁻¹, na profundidade de 0-5 cm

	Litologia	Classe Solo	Fe	Al	Ti	Cu	Pb	Zn	As	Cd
1	1	7	10126	22696	241,82	12,41	1,54	19,28	3,99	0,77
2	2	7	52594	59116	653,75	50,96	23,22	42,7		1,43
3	1	5	4242	17499	356,88	1,75	6,75	16,05	4,77	
4	3	5	9221	18138	207,57	11,31	1,92	6,98	2,57	
5	4	8	27775	40898	182,09	47,07	21,44	60,59	2,89	0,66
6	4	8	33527	56892	241,56	35,06		26,05	1,4	
7	4	8	45477	57047	157,23	50,19	7,56	82,78	0,36	
8	1	5	16160	22673	351,44	3,01	3,4	11,51	1,94	
9	1	7	17951	32960	321,19	4,74	8,43	20,33	3,33	0,02
10	1	5	6315	24600	372,38	3,15	26,11	23,27	4,73	0,91
11	4	5	31843	52453	216,81	41,58	23,92	47,78	2,11	0,49
12	4	8	44122	66063	202,92	45,44	15,64	56,23	5,99	
13	4	8	35659	54461	201,42	34,67	6,45	24,98	2,25	
14	5	8	20044	18902	154,2	23,3	139,55	72	3	
15	2	5	5046	17014	332,16	1,74	11,96	7,31	2,56	0,08
16	1	2	4488	25547	278,13	2,03	15,37	14,79	3,29	0,57
17	1	5	4193	12649	45,75	3,05	13,06	6,8	3,22	
18	4	9	54151	98211	423,35	51,62	32,11	26,63	1,45	
19	4	8	30454	37581	119,86	20,99		25,97	2,78	
20	4	8	11441	16143	102,04	11,76		1,9	3,76	
21	4	3	16814	28368	172,94	20,86		5,22	3,26	
22	1	2	15948	34859	269,32	6,8	0,19	11,18	4,33	
23	1	2	4199	25292	304,96	3,38	4,42	8,65	3,02	
24	1	5	12606	21686	191,03	9,96	17,97	45,91	2,8	
25	4	8	35196	48830	265,51	176,98	12678	522,14	21,22	53,86

26	4	9	44976	73489	291,04	49,21	7,34	22,41	3,58
27	5	4	22933	40606	185,87	5,32	4,07	18,34	3,42
28	5	8	41099	44535	176,7	35,39	6,29	43,25	2,37
29	1	5	23318	18784	108,79	4,49	5,93	14,91	2,28
30	1	2	5379	60617	422,95	2,27		8,59	4
31	4	2	25495	36750	229,61	43,94	8,63	26,96	2,05
32	4	9	26539	27782	148,77	40,97	244,1	590,8	2,95
33	5	9	4194	6343,1	35,06	5,75	5,64	22,78	3,8
34	4	4	39665	62013	249,02	47,5	3,79	47,26	0,47
35	5	3	9054	18386	82,94	5,76	3,6	4,29	2,65
36	3	8	10325	14645	102,93	12,15	1,45	5,32	3,26
37	3	5	6322	9945,1	79,21	7,66	4,12	10,81	3,59
38	3	5	5505	9744,7	89,66	4,22	1,79	3,07	4,19
39	4	8	43074	60693	240,37	52,47	3,74	14,88	3,11
40	5	4	10235	18599	129,79	8,06	3,11	7,77	2,98
41	4	4	42652	61194	199,86	42,57	4,28	37,53	1,23
42	5	4	25509	27837	107,83	45,87	3,14	28,9	3,35
43	4	8	38809	36870	113,85	18,76		12,02	2,8
44	3	5	1233	1038,1	13,81	0,14			3,24
45	1	1	4837	10959	28,17	2,16	2,24		3,58
46	5	6	11896	13216	44,26	16,7		5,64	2,17
47	5	6	18744	14415	60,75	21,11	20,49	26,87	1,41
48	4	4	12259	13948	71,37	16,21	2,02	23,92	3,61
49	5	4	12817	13863	68,81	14,11	4,71	14,34	2,66

Teores de metais no solo, em mg kg⁻¹, na profundidade de 0-5 cm

	Litologia	Classe Solo	Fe	Al	Ti	Cu	Pb	Zn	As	Cd
1	1	7	10126	22696	241,82	12,41	1,54	19,28	3,99	0,77
2	2	7	52594	59116	653,75	50,96	23,22	42,7		1,43
3	1	5	4242	17499	356,88	1,75	6,75	16,05	4,77	
4	3	5	9221	18138	207,57	11,31	1,92	6,98	2,57	
5	4	8	27775	40898	182,09	47,07	21,44	60,59	2,89	0,66
6	4	8	33527	56892	241,56	35,06		26,05	1,4	
7	4	8	45477	57047	157,23	50,19	7,56	82,78	0,36	
8	1	5	16160	22673	351,44	3,01	3,4	11,51	1,94	
9	1	7	17951	32960	321,19	4,74	8,43	20,33	3,33	0,02
10	1	5	6315	24600	372,38	3,15	26,11	23,27	4,73	0,91
11	4	5	31843	52453	216,81	41,58	23,92	47,78	2,11	0,49
12	4	8	44122	66063	202,92	45,44	15,64	56,23	5,99	
13	4	8	35659	54461	201,42	34,67	6,45	24,98	2,25	
14	5	8	20044	18902	154,2	23,3	139,55	72	3	
15	2	5	5046	17014	332,16	1,74	11,96	7,31	2,56	0,08
16	1	2	4488	25547	278,13	2,03	15,37	14,79	3,29	0,57
17	1	5	4193	12649	45,75	3,05	13,06	6,8	3,22	
18	4	9	54151	98211	423,35	51,62	32,11	26,63	1,45	
19	4	8	30454	37581	119,86	20,99		25,97	2,78	
20	4	8	11441	16143	102,04	11,76		1,9	3,76	
21	4	3	16814	28368	172,94	20,86		5,22	3,26	
22	1	2	15948	34859	269,32	6,8	0,19	11,18	4,33	
23	1	2	4199	25292	304,96	3,38	4,42	8,65	3,02	

24	1	5	12606	21686	191,03	9,96	17,97	45,91	2,8	
25	4	8	35196	48830	265,51	176,98	12678	522,14	21,22	53,86
26	4	9	44976	73489	291,04	49,21	7,34	22,41	3,58	
27	5	4	22933	40606	185,87	5,32	4,07	18,34	3,42	
28	5	8	41099	44535	176,7	35,39	6,29	43,25	2,37	
29	1	5	23318	18784	108,79	4,49	5,93	14,91	2,28	
30	1	2	5378	60617	422,95	2,27		8,59	4	
31	4	2	25495	36750	229,61	43,94	8,63	26,96	2,05	
32	4	9	26539	27782	148,77	40,97	244,1	590,8	2,95	
33	5	9	4194	6343,1	35,06	5,75	5,64	22,78	3,8	
34	4	4	39665	62013	249,02	47,5	3,79	47,26	0,47	
35	5	3	9054	18386	82,94	5,76	3,6	4,29	2,65	
36	3	8	10325	14645	102,93	12,15	1,45	5,32	3,26	
37	3	5	6321	9945,1	79,21	7,66	4,12	10,81	3,59	
38	3	5	5505	9744,7	89,66	4,22	1,79	3,07	4,19	
39	4	8	43074	60693	240,37	52,47	3,74	14,88	3,11	
40	5	4	10235	18599	129,79	8,06	3,11	7,77	2,98	
41	4	4	42652	61194	199,86	42,57	4,28	37,53	1,23	
42	5	4	25509	27837	107,83	45,87	3,14	28,9	3,35	
43	4	8	38809	36870	113,85	18,76		12,02	2,8	
44	3	5	1233	1038,1	13,81	0,14			3,24	
45	1	1	4838	10959	28,17	2,16	2,24		3,58	
46	5	6	11896	13216	44,26	16,7		5,64	2,17	
47	5	6	18744	14415	60,75	21,11	20,49	26,87	1,41	
48	4	4	12259	13948	71,37	16,21	2,02	23,92	3,61	
49	5	4	12817	13863	68,81	14,11	4,71	14,34	2,66	

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY - ATSDR.

Disponível em: <[http:// www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html](http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html)> acessado em:18 de nov. 2010.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. **Tópicos de Ciência do Solo**, vol.4. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. P.1-42.

ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soils. In: B.J. Alloway (Ed.). **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic and Professional Publ., New York, 1995. p. 38–57.

ALLOWAY, B.J. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. **Environment Geochemistry Health**, v.31, p.537–548, 2009

ANJOS, J. A. S. A. Estratégia para remediação de um sítio contaminado. 1998.

BAIZE, D., STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Science of the total Environment**, v. 264, p.127– 139. 2001

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; PETRÁNKOVÁ, M.; CAJTHAML, T. & ŠNAJDR, J. Distribution of microbial biomass and activity of extracellular enzymes in a hardwood forest soil reflect soil moisture content. **Application. Soil Ecology.**, 46:177–182, 2010.

BIONDI, C.M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco. Universidade Federal Rural de Pernambuco **.Dissertação de mestrado**, 2010.

BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves. **Australian Journal of Soil Research**, v.15, p.121-136, 1977.

BOX, G. E. P.; COX, D. R. An Analysis of transformations. **Journal of the Royal Statistical Society**, v.26, n.2, p.211-252, 1964.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de **Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. DOROTHY C.P.CASARINI et al., São Paulo: CETESB, (Série Relatórios Ambientais). 2001. 73p.

CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos**: volume II - diagnóstico da contaminação química. Salvador: Governo do Estado da Bahia, 2004. 394 p. (Relatório Técnico. Consórcio BTS Hydros CH2M Hill). - diagnóstico da contaminação.

DUBE, A.; ZBYTNI EWSKI, R.; KOWALKOWSKI, T.; CUKROWSKA, E.; BUSZEWSKI, B. Adsorption and migration of heavy metals in soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.10, n.1, p.1-10, 2001.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. Ed. Ver. ampl. – Brasília, DF: 2009.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. Estimation of reference values for Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Brazilian soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 37, p. 945-959, 2006.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração

natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006

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

GRESENS, R. L. Composition-volume relationships of metasomatism. **Chemical Geology**, v. 2, p. 47-55, 1967.

GRIGARTEN, E.; DEUSTSCH, C. V. Variogram interpretation and modeling. **Mathematical Geology, Portsmouth**, v. 33, p. 507-534, 2001.

HE, Z. L.; ZHANG, M. K.; CALVERT, D. V.; STOFFELLA, P. J.; YANG, X. E.; YU, S. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields in Florida, USA. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.68, n. 5, p.1662–1669, 2004.

HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. **Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg**. *Catena*, Amsterdam, v.59, n.3, p.279–304, 2005.2).

KINNIBURGH, D.G.; JACKSON, M.L.; SYERS, J.K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p.796-799. 1976.

KOWALKOWSKI, T.; BUSZEWSKI, B. Sorption and migration of selected heavy metals in different soil matrices. **Pollution Journal Environmental Stud**, 11, 135–139. 2002.

KRIGE D.G. 1951. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. **Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa**, Dec. 1951:119-139.

LANDIM, P. M. B **Análise estatística de dados geológicos**. Rio Claro: Editora Unesp, 1998. 226p.

MACHADO, S. L.; RIBEIRO, L. D.; KIPERSTOK, A.; BOTELHO, M. A. B.; CARVALHO, M. F. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro-BA, Engenharia sanitária e ambiental, v.9, n.2, abr/jun, p.140-155, 2004.

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

MELLO, W.V. & COSTA, L.M., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2. p.103-142.

PROJETO RADAM BRASIL, RADAM. Acesso em 25.10.2011. Disponível em : <http://www.projeto.radam.nom.br/index.html>.

RAIJ, V. R.; ANDRADE, J.C., CANTARELLA, H.; QUAGGIO. **Análise Química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas. Instituto Agronomico, 2001.

RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, T. J. Adsorption of cadmium by Indian soils. **Water, Air and Soil Pollution**, v.111, p.225-234, 1999.

RIBEIRO FILHO, M.R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O. & MOTTA, P.E.F. Metais pesados em solos de área de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de . Ciência do Solo**, 23:453-464, 1999.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the total Environment**, v.366, p.64–875, 2006

SINGH, B.R.; STEINNES, E. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R.; STEWART, B.A. (Eds.) **Advances in soil science: soil process and water quality**. USA : Lewis, 1994. p.233-237.]

SPOSITO, G., The surface chemistry of soil. **Oxford University Press**. New York. 1982.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, São Paulo, v. 15, p. 147-153, 1992

TOMLINSON, D.L., WILSON, J.G., HARRIS C. R., JEFFREY D.W., 2006. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Journal Helgoland Marine Residual.**, 33(1-4):566-575.

TORRI, L. , Fate of cadmium, copper, lead and zinc on soils after the application of different treated sewage sludge in soils of the Pampas region. [In: Sewage Treatment: Uses, Processes and Impact.](#) Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY 11788. ISBN: 978-1-60692-959-9. 95-123. 394 p.

WHITE, Robert E.; ANDREI, Edmondo. **Princípios e práticas da ciência do solo: o solo como um recurso natural**. 4. ed. São Paulo: Organização Andrei Editora, 2009. 426 p

XUE, H.; NHAT, P. H.; GACHTER, R.; HOODA, P. S. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. **Advances in Environmental Research**, v.8, p.69– 76, 2003