UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

LORENA MONTENEGRO COCENTINO

MOBILIDADE E DISPERSÃO DOS METAIS Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V E Zn NO SISTEMA ROCHA-SOLO E AVALIAÇÃO DO RISCO EM UMA ÁREA NO MUNICÍPIO DE JABOATÃO DOS GUARARAPES (PE)

Recife
2021

LORENA MONTENEGRO COCENTINO

MOBILIDADE E DISPERSÃO DOS METAIS Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V E Zn NO SISTEMA ROCHA-SOLO E AVALIAÇÃO DO RISCO EM UMA ÁREA NO MUNICÍPIO DE JABOATÃO DOS GUARARAPES (PE)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Geociências.

Área de concentração: Geoquímica, Geofísica e Evolução Crustal.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.

Recife

2021

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

C659m Cocentino, Lorena Montenegro.
Mobilidade e dispersão dos metais Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn no sistema rocha-solo e avaliação do risco em uma área no município de Jaboatão dos Guararapes (PE) / Lorena Montenegro Cocentino. - 2021.
127 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2021.
Inclui Referências.

1. Geociências. 2. Metais. 3. Solo. 4. Contaminação natural. 5. Valores orientadores. 6. Pernambuco. I. Souza Neto, João Adauto de. (Orientador). II. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.) BCTG/2023-1

LORENA MONTENEGRO COCENTINO

MOBILIDADE E DISPERSÃO DOS METAIS Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V E Zn NO SISTEMA ROCHA-SOLO E AVALIAÇÃO DO RISCO EM UMA ÁREA NO MUNICÍPIO DE JABOATÃO DOS GUARARAPES (PE)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutorado em Geociências.

Aprovada em: 06/08/2021.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Joao Adauto de Souza Neto (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Dr. Virginio Henrique De Miranda Lopes Neumann (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Dr. Antonio Carlos De Barros Correa (Examinador Externo ao Programa)

Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Dr. Elvis Joacir De Franca (Examinador Externo ao Programa)

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

_____

Prof. Dr. Alex Souza Moraes (Examinador Externo à Instituição)

Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A CPRH pela licença concedida, que possibilitou todo apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor João Adauto de Souza Neto, pela orientação, por todo conhecimento passado, auxílio, amizade e por todo apoio ao longo desses anos.

Ao programa de Pós-Graduação em Geociências, ao Departamento de Geologia e a todos que fazem parte deles e que contribuíram direta ou indiretamente para o meu aprendizado.

Aos amigos Willian Alexandre e João Carlos Morais, pela ajuda e apoio incondicional que me deram sempre que precisei. Palavras não expressam o quanto sou grata por tudo que fizeram por mim.

Ao amigo Wilker Cezario (In memorian), que foi o responsável pelo incentivo inicial para que eu fizesse o doutorado.

A amiga Vanessa Villa Verde, por todos momentos e parceria de estudo durante as disciplinas cursadas.

Ao Professor Adejardo Francisco da Silva Filho pela amizade em todos os momentos, desde a graduação.

Ao meu marido Artur Teixeira, pelo amor, por sempre ter acreditado no meu potencial e pelas incontáveis vezes que me incentivou e apoiou.

Aos meus filhos Gabriel e Felipe, que são o meu orgulho, as razões da minha vida e do amor e coragem que carrego no peito. Tudo que sou e faço é por eles e é a eles que dedico o meu doutorado.

A toda a minha família por todo apoio e incentivo ao longo desses anos, principalmente na fase final da preparação desta tese

A todos aqueles que desde o início me incentivaram, torceram e acreditaram em mim, e aos que não.

“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto”. (CARL SAGAN)

RESUMO

Após ter sido identificado durante estudos ambientais concentrações anômalas de metais no solo de uma área em Jaboatão dos Guararapes, foi proposto esse estudo com o objetivo de se avaliar a fonte de contaminação desses metais, suas mobilidades químicas em perfis de solo da área e os riscos associados a tais concentrações. Geologicamente a área faz parte do Pluton Guarany (570Ma), Domínio Pernambuco-Alagoas, apresentando-se por monzogranitos/sienogranitos. Foram estudados seis perfis de solo, contendo argissolos vermelho-amarelos. Análises de difração de raio-X, determinaram que o solo da região é composto mineralogicamente por quartzo, caulinita, gibbsita, goetita, hematita e feldspatos potássicos, indicando intemperismo moderado-intenso na área. Análises geoquímicas do solo (superfície/subsuperfície) indicaram teores relativamente anômalos de metais como V (101-378mg/kg), Cr (53-262mg/kg), Ni (26-40mg/kg), Pb (24-44mg/kg), Zn (43-76mg/kg) e Cu (27-43mg/kg), próximos e acima dos Valores orientadores de Prevenção/Investigação para solos contaminados, preconizados pela Resolução CONAMA 420/2009, e dos Valores orientadores de Referência estabelecidos para Pernambuco. Estes metais encontram-se hospedados nos óxidos e hidróxidos de Fe, devido à similaridade de seus raios iônicos com o Fe. A mobilidade destes metais da rocha mãe para o solo provavelmente ocorreu através de fluidos meteóricos alcalinos, em um processo de monossialitização parcial que lixiviou os álcalis (K, Ca, Mg) levando à formação de caulinita. O aumento da intensidade do intemperismo levou à alitização, precipitando gibbsita, que agiu como tampão de pH, promovendo a remobilização química dos metais traço dos minerais primários da rocha mãe (e.g. hornblenda, biotita, titanita) para os oxi-hidróxidos de Fe do solo. Os metais hospedam-se ainda nos minerais secundários, como gibbsita e caulinita, por adsorção. Esses metais se comportam de forma geral de modo natural no perfil de intemperismo do solo, com aumento de suas concentrações com a profundidade, tendo, portanto, uma origem geogênica, atribuída aos minerais primários e corpos máficos que podem ocorrer no Pluton Guarany, e às transformações inerentes ao ciclo supérgeno. Entretanto, metais como o Zn e V, ocorrem em alguns perfis com concentrações maiores em direção à superfície, e maiores nos pontos de maior proximidade com a rodovia, o que sugere também uma contribuição antropogênica para essas anomalias, possivelmente devido à queima de

combustíveis fósseis e a redistribuição superficial dos sedimentos, já que a área fora utilizada historicamente para o cultivo da cana-de-açúcar.

Palavras-chave: metais; solo; contaminação natural; valores orientadores; Pernambuco.

ABSTRACT

After having been identified during environmental studies required anomalous metals in the soil of an area in Jaboatão dos Guararapes, this doctoral thesis was proposed with the aim of evaluating a metal spark chemical mobility in soil profiles of the area and the risks associated with such the risks associated with such concentrations. Geologically, the area is part of the Guarany Pluton (570Ma), Pernambuco-Alagoas Domain, presenting itself as monzogranites/syenogranites. Six soil profiles were studied, containing red-yellow argisols. X-ray diffraction analysis determined that the soil of the region is mineralogically composed of quartz, kaolinite, gibbsite, goethite, hematite and potassic feldspar, indicating moderate-intense weathering in the area. Soil geochemical analyzes (surface/subsurface) indicated relatively anomalous contents of metals such as V (101-378mg/kg), Cr (53-262mg/kg), Ni (26-40mg/kg), Pb (24-44mg/kg), Zn (43-76mg/kg) and Cu (27-43mg/kg), close to and above the Guiding Values for Prevention/Investigation for Contaminated Soils, recommended by CONAMA Resolution 420/2009, and the Guiding Reference Values established for Pernambuco. These metals are hosted in the in Fe oxides and hydroxides, due to the similarity of their ionic radii with Fe. The mobility of these metals from the parent rock to the soil probably occurred through alkaline meteoric fluids, in a partial monosialitization process that leached the alkalis (K, Ca, Mg) leading to the formation of kaolinite. The increased intensity of weathering led to alitization, precipitating gibbsite, which acted as a pH buffer, promoting the chemical remobilization of trace metals from the primary minerals of the parent rock (eg hornblende, biotite, titanite) to the Fe oxyhydroxides in the soil. Metals also reside in secondary minerals, such as gibbsite and kaolinite, by adsorption. These metals generally behave naturally in the weathering profile of the soil, with an increase in their concentrations with depth, having, therefore, a geogenic origin, attributed to primary minerals and mafic bodies that can occur in Pluton Guarany, and to transformations inherent to the supergenous cycle. However, metals such as Zn and V occur in some profiles with higher concentrations towards the surface, and higher at points closer to the road, which also suggests an anthropogenic contribution to these anomalies, possibly due to the burning of fossil fuels and the superficial redistribution of sediments, as the area was historically used for sugarcane cultivation.

Keywords: metals; soil; natural contamination; guiding values; Pernambuco.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização e vias de acesso da área estudada..... 21
Figura 2 - Mapa geomorfológico do Município de Jaboatão dos Guararapes..... 51
Figura 3 - Mapa de solos do Município de Jaboatão dos Guararapes, mostrando a delimitação da área de estudo (adaptado)..... 52
Figura 4 - Configuração pré-deriva dos continentes Sul-Americano e Africano mostrando a localização da Província Borborema..... 54
Figura 5 - Mapa geológico da área estudada..... 56
Figura 6 - Mapa de localização dos pontos com teores anômalos de metais identificados durante o licenciamento ambiental da área do empreendimento pretendido (o polígono preto corresponde a área licenciada) perfis de solo amostrados..... 58
Figura 7 - Mapa contendo a localização dos perfis de solo realizados e dos afloramentos de rocha identificados na área..... 62
Figura 8 - Difratogramas do perfil 1 com foto indicando o local de coleta das amostras..... 83
Figura 9 - Difratogramas do perfil 2 com foto indicando o local de coleta das amostras..... 84
Figura 10 - Difratogramas do perfil 3 com foto indicando o local de coleta das amostras..... 85
Figura 11 - Difratogramas do perfil 4 com foto indicando o local de coleta das amostras..... 86
Figura 12 - Correlação entre Cr-Mn e entre Cr - Fe..... 114
Figura 13 - Distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 1..... 115
Figura 14 - Distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 2..... 115
Figura 15 - Distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 3..... 116
Figura 16 - Distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 4. 116
Figura 17 - Distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 5. 116

Figura 18 - Distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 6..... 117
Figura 19 - Perfis geoquímicos de enriquecimento no Perfil 1..... 118

LISTA DE FOTOS

Foto 1 - Escavação do primeiro perfil de solo..... 60
Foto 2 - Coleta de amostra de solo do primeiro perfil..... 60
Foto 3 - Amostra em recipiente plástico sendo destorroada após estar seca.... 63
Foto 4 - Quarteamento de amostra..... 63
Foto 5 - Pesagem de amostra..... 64
Foto 6 - Amostras separadas em recipientes plásticos e devidamente etiquetadas..... 64
Foto 7 - Preparação dos recipientes para encapsulamento das amostras..... 65
Foto 8 - Pesagem de amostra..... 65
Foto 9 - Dessecador de vidro..... 66
Foto 10 - Equipamento EDXRF utilizado nas análises..... 66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Valores encontrados durante licenciamento ambiental e valores de referência de acordo com a Resolução CONAMA nº 420 de 2009 para os elementos químicos com ocorrência anômala na área investigada..... 22
Quadro 2 - Classificação de toxidade dos elementos químicos tóxicos segundo Chaves, E. V (2008)..... 27
Quadro 3 - Concentrações de elementos químicos (mg/kg) em diferentes materiais geológicos..... 42
Quadro 4 - Elementos químicos presentes em determinadas atividades antropogênicas..... 42
Quadro 5 - Elementos químicos, suas fontes naturais e antrópicas..... 43
Quadro 6 - Valores de referência propostos por Fadigas et al. (2006), onde cada grupo representa um tipo de solo diferente..... 44
Quadro 7 - Valores de referência propostos por Biondi (2010), para o tipo de solo encontrado na área de estudo..... 45
Quadro 8 - Valores orientadores para determinados elementos químicos determinados pela Resolução CONAMA nº 420 de 2009. 47
Quadro 9 - Valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco determinados pela Instrução Normativa CPRH Nº 007/2014..... 48
Quadro 10 - Relação entre os perfis de solos realizados e das amostras de cada perfil..... 59
Quadro 11 - Relação dos perfis e amostras analisados por DRX..... 68
Quadro 12 - Descrição do Perfil 1 de solo, com seus respectivos horizontes e características..... 72
Quadro 13 - Descrição do Perfil 2 de solo, com seus respectivos horizontes e características..... 73
Quadro 14 - Descrição do Perfil 3 de solo, com seus respectivos horizontes e características..... 74
Quadro 15 - Descrição do Perfil 4 de solo, com seus respectivos horizontes e características..... 75

Quadro 16 - Descrição do Perfil 5 de solo, com seus respectivos horizontes e características..... 76
Quadro 17 - Descrição do Perfil 6 de solo, com seus respectivos horizontes e características..... 77
Quadro 18 - Descrição petrográfica das amostras LD5 e LD7..... 78
Quadro 19 - Descrição petrográfica da amostra LD8..... 79
Quadro 20 - Descrição petrográfica da amostra LD9..... 80
Quadro 21 - Descrição petrográfica da amostra LD11..... 81
Quadro 22 - Caracterização dos grupos de solos brasileiros propostos por Fadigas et al (2006) 99
Quadro 23 - Relação entre as concentrações de Fe e Mn das amostras de solo analisadas e as concentrações destes mesmos elementos de cada grupo proposto por Fadigas et. Al (2006) 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultado das análises por EDXRF do material de referência SRM 2709, mostrando que o número En apresentou valores entre -1 e 1, atestando a qualidade do procedimento analítico..... 90
Tabela 2 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 1..... 91
Tabela 3 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 2..... 91
Tabela 4 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 3..... 92
Tabela 5 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 4..... 92
Tabela 6 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 5..... 93
Tabela 7 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 5..... 93
Tabela 8 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 6..... 94
Tabela 9 - Resultado das análises por EDXRF das amostras de rochas coletadas na área de estudo..... 94
Tabela 10 - Resultado das análises por FAAS do material de referência SRM 2709..... 96
Tabela 11 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 1..... 96
Tabela 12 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 2..... 97
Tabela 13 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 3..... 97
Tabela 14 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 4..... 97
Tabela 15 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 5..... 97
Tabela 16 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 5..... 97
Tabela 17 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 6..... 98
Tabela 18 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 1 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009..... 101
Tabela 19 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 2 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009. OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção. VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação..... 102

Tabela 20 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 3 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009. OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção. VR:Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação..... 104

Tabela 21 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 4 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009. OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção. VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação..... 105

Tabela 22 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 5 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009. OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção. VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação..... 107

Tabela 23 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 3 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009. OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção. VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação..... 109

Tabela 24: Matriz de correlação dos elementos analisados para os perfis de solo e rochas da área de estudo. Os teores de Pb, Ca e Cu não foram incluídos na matriz, devido a grande parte dos dados ter dado uma alta incerteza..... 113

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 20
1.1 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO..... 21
1.2 JUSTIFICATIVA..... 21
1.3 OBJETIVOS..... 24
2 BASES CONCEITUAIS..... 26
2.1 ELEMENTOS QUÍMICOS TÓXICOS..... 26
2.2 BIODISPONIBILIDADE E TOXICIDADE..... 26
2.3 FONTES DE CONTAMINAÇÃO..... 41
2.4 VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DO SOLO..... 43
2.4.1 Resolução CONAMA nº 420 de 2009..... 45
2.4.2 Instrução normativa CPRH nº 007 de 2014..... 48
3 CARACTERIZAÇÃO FISIOGRÁFICA DA ÁREA DE ESTUDO..... 49
3.1 CLIMA..... 49
3.2 HIDROGRAFIA E HIDROGEOLOGIA..... 49
3.3 GEOMORFOLOGIA..... 50
3.4 SOLO..... 51
3.5 VEGETAÇÃO..... 52
3.6 ATIVIDADES INDUSTRIAIS DA REGIÃO..... 53
4 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO..... 54
5 MATERIAL E MÉTODO..... 57
5.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO..... 57
5.2 DETERMINAÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM PARA PERFIS DE SOLO E COLETA DE ROCHAS..... 57
5.3 AMOSTRAGEM DE SOLOS E ROCHAS..... 59
5.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO PARA ANÁLISES GEOQUÍMICAS..... 62
5.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ROCHA PARA ANÁLISES GEOQUÍMICAS..... 64
5.6 CONFECÇÃO DE LÂMINAS DELGADAS E ANÁLISE PETROGRÁFICA 64
5.7 ANÁLISES QUÍMICAS..... 65
5.7.1 Fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)..... 65

5.7.2 Espectrometria de absorção atômica (FAAS)..... 66
5.7.3 Análises das amostras de solos por difratormetria de raios-x (DRX)..... 67
5.7.4 Avaliação das associações geoquímicas e fontes de contaminação na área estudada..... 69
5.8 INTEGRAÇÃO DOS DADOS..... 69
6 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... 70
6.1 DESCRIÇÃO DOS PERFIS DE SOLO DA ÁREA..... 70
6.2 DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA DAS AMOSTRAS DE ROCHAS EM LÂMINAS DELGADAS..... 78
6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X..... 82
6.4 ANÁLISES GEOQUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO E ROCHA..... 89
6.4.1 Concentração total de metais..... 89
6.4.1.1 Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)..... 89
6.4.1.2 espectrometria de absorção atômica (FAAS)..... 95
6.5 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DOS METAIS EM RELAÇÃO AOS VALORES DE REFERÊNCIA PARA SOLOS..... 98
6.6 AVALIAÇÃO DAS ASSOCIAÇÕES GEOQUÍMICAS, MINERAIS E FONTES DE CONTAMINAÇÃO NA ÁREA ESTUDADA 113
6.7 AVALIAÇÃO DOS RISCOS EM RELAÇÃO AOS VALORES DE METAIS OBTIDOS NA ÁREA DE ESTUDO..... 119
7 **CONCLUSÕES**..... 121
REFERÊNCIAS..... 123

1 INTRODUÇÃO

Apesar do solo ser um recurso natural de extrema importância, infelizmente ainda são poucos os estudos relacionados a contaminação dos mesmos. A avaliação da contaminação dos solos, principalmente a depender do seu uso e naqueles em que se observa claramente influências antrópicas que possam levar a diminuição de sua qualidade e segurança, se faz extremamente necessária, principalmente no cenário atual, em que a preservação e conservação ambiental, tem se tornado uma das maiores preocupações da sociedade e o assunto se faz cada vez mais presente no nosso dia-a-dia.

Apesar de ser conhecido que solos com concentrações elevadas de metais potencialmente tóxicos podem ter origem natural, em decorrência tanto da composição do substrato rochoso como dos fatores exógenos que levaram a formação desses solo, investigações mais detalhadas são necessárias para que se possa determinar se de fato teores anômalos já conhecidos de metais ocorrem de forma natural ou devido a contaminações antropogênicas, além de se determinar qual fração biodisponível desses metais que implicariam em riscos à saúde e segurança humana. Além disso, o conhecimento da origem natural ou não de uma possível contaminação, poderia levar a diversas outras etapas e ações que deveriam ser tomadas legalmente, a fim se evitar e/ou diminuir os riscos aos quais as pessoas poderiam vir a serem expostas.

Quando determinadas áreas são tidas com teores mais elevados, supostamente de origem geogênica, a realização de estudos mais detalhados que comprovem isso e que possam determinar a fonte destes metais se torna de suma importância, além de que, caso não se comprove a origem natural da contaminação, deve-se tomar medidas legais de acordo com a legislação específica aplicável para áreas contaminadas.

Tendo isso em vista, para este trabalho foi estudada uma área em que era conhecido a existência de concentrações anômalas de metais potencialmente tóxicos com suposta origem natural (geogênica), para que se pudesse ter certeza da real fonte de contaminação dos metais com teores anômalos (se natural ou antropogênica), a associação mineral em que eles poderiam estar hospedados, etc. Para isso, foram

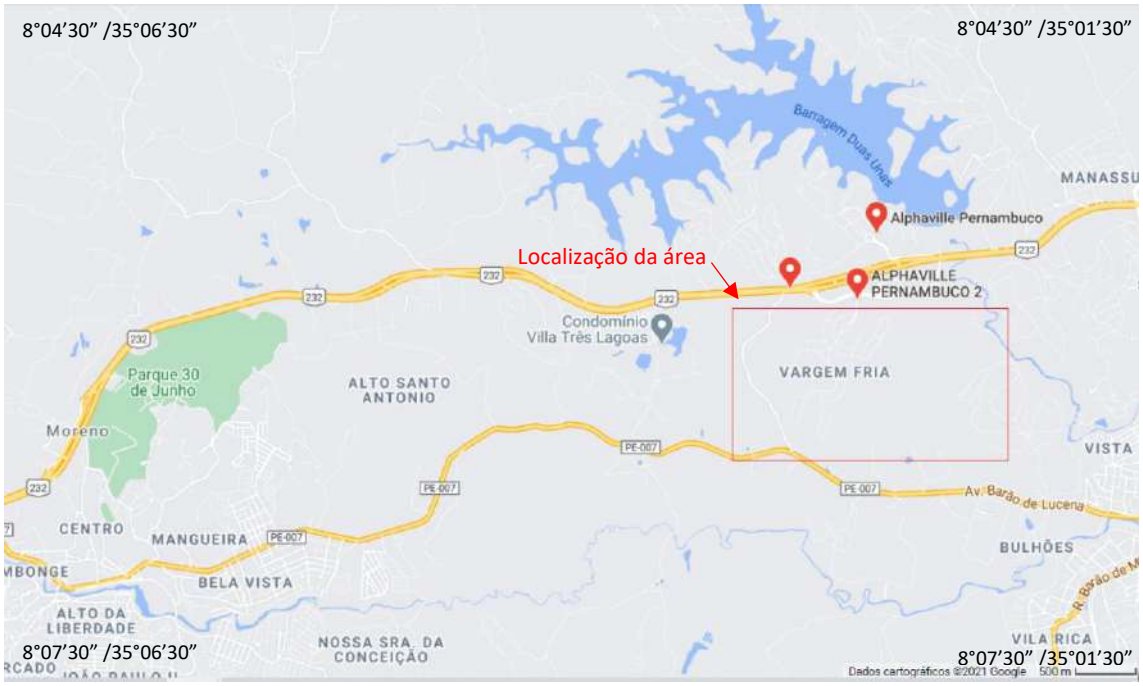
coletados novos dados na área para a realização de análises pedológicas, geoquímicas, petrográficas e estatísticas.

1.1 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A área estudada está inserida no litoral da Zona da Mata Norte do Estado de Pernambuco, município de Jaboatão dos Guararapes (noroeste), Região Metropolitana de Recife.

Seu acesso se dá pela PE-007 e pela BR-232, nas proximidades da barragem Duas Unas (Figura 1).

Figura 1 - Localização e vias de acesso da área estudada.



Fonte: Google maps, 2021 (modificado pela autora).

1.2 JUSTIFICATIVA

Durante o licenciamento ambiental da área em questão, realizado pela Agência Estadual de Meio Ambiente, foi solicitado o levantamento químico preliminar de contaminantes no solo da área, de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009, para

a identificação da existência ou não de algum passivo ambiental, já que a área não possuía dados históricos, além de que fora utilizada no plantio de cana-de-açúcar.

Além dos teores de metais, foi analisado também se havia a existência de pesticidas orgânicos (aldrin, endrin, dieldrin, clordano, clordecone, heptacloro, pentaclorobenzeno, hexaclorobenzeno, mirex, toxafeno, BHC, alfa HCH, beta HCH, endossulfan) e PCBs, sendo constatado, pela técnica de análise utilizada, que não existia.

A metodologia de coleta utilizada para o levantamento preliminar da área, que ocorreu durante o licenciamento ambiental e foi realizado pela consultoria contratada pelo empreendimento, foi: “a) perfuração de 6 estações de amostragem aleatórias a cada 10 hectares do terreno; b) coleta de amostra de solo em cada uma dessas estações nos níveis de 0,5 m, 1 m e 1,5 m; c) integração das 6 amostras de cada nível, resultando em 3 amostras representativas para cada 10 hectares, sendo uma para o nível 0,5 m, outra para o nível 1 m e a terceira para o nível 1,5 m. d) análise das 3 amostras representantes para a área de 10 hectares”.

O resultado desse levantamento mostrou em alguns pontos da área, valores próximos e/ou acima dos limites estabelecidos para prevenção e investigação, conforme a Resolução CONAMA 420/2009, para alguns metais como cromo, níquel, chumbo, cobre, zinco e cobalto, nas profundidades de 0,5 m e 1,5 m. Os valores máximos encontrados encontram-se no Quadro seguinte (Quadro 1).

Quadro 1 - Valores encontrados durante licenciamento ambiental e valores de referência de acordo com a Resolução CONAMA nº 420 de 2009 para os elementos com ocorrência anômala na área investigada.

Elementos	**Valor encontrado**	**Valor de referência (prevenção)**	**Valor de referência (investigação – uso agrícola)**	**Valor de referência (investigação – uso residencial)**
cromo	504 mg/kg	75 mg/kg	150 mg/kg	300 mg/kg
níquel	139 mg/kg	30 mg/kg	70 mg/kg	100 mg/kg
chumbo	209 mg/kg	72 mg/kg	180 mg/kg	300 mg/kg
cobre	239 mg/kg	60 mg/kg	200 mg/kg	400 mg/kg
zinco	757 mg/kg	300 mg/kg	450 mg/kg	1000 mg/kg
cobalto	83 mg/kg	25 mg/kg	35 mg/kg	65 mg/kg

Fonte: Estudo de Impacto Ambiental apresentado à CPRH (adaptado).

Esse levantamento realizado a pedido do órgão ambiental, durante o licenciamento do empreendimento considerou que os teores encontrados se deviam exclusivamente a atividades domésticas e de comércio na área, não levando em conta o histórico de utilização da área em questão, além de não ter apresentado mapa contendo os pontos amostrados.

A partir daí, foi solicitado pelo órgão ambiental uma investigação confirmatória, já que segundo consta na Resolução CONAMA 420/2009, solos que apresentem concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP, devem ter a identificação da fonte potencial de contaminação, além da avaliação da ocorrência natural da substância etc.

Este novo estudo foi realizado nas profundidades de 20cm e 150cm, apenas nas áreas correspondentes aos pontos em que se obteve valores anômalos anteriormente, e em cada área dessas, apenas se analisou o metal em que o valor estava fora dos parâmetros estabelecidos pela legislação no primeiro levantamento.

Para a definição do número de pontos a serem amostrados, bem como o posicionamento destes em cada fração de área de interesse desse segundo estudo, utilizou-se o software *Visual Sample Plan (VSP)*. Em cada ponto amostrado, coletou-se duas amostras de solo, em 0,20 m e 1,50 m da superfície. Para isso, utilizou-se amostradores tubulares, tipo *direct-push*, como consta na norma ABNT NBR 15492 (Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento). As amostras foram analisadas por ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente).

Esse segundo levantamento também determinou a existências de alguns pontos com valores dos metais Cr, Cu e Zn acima dos estabelecidos pela legislação (valor máximo de Cr = 153 - 370 mg/kg, nas profundidades de 20 cm e 150 cm; Cu = 321 mg/kg, na profundidade de 20 cm e Zn = 527 mg/kg, na profundidade de 20 cm), concluindo no final que possivelmente a presença desses elementos acima dos estabelecidos pela legislação seriam de origem natural.

É conhecido que o enriquecimento em determinados elementos e substâncias nocivas ao ser humano também pode ser de origem natural (Kesler 1994; Alloway

1995; Siegel 2002; Kabata-Pendias & Mukherjee 2007), considerados de fonte geogênica.

A combinação das anomalias dos metais encontrados, de fato parece indicar uma fonte natural, possivelmente ligada ao substrato rochoso. Esses metais são comuns em rochas máficas-ultramáficas (e.g. Cr-Ni-Co), como os anfibolitos/meta-anfibolitos que ocorrem no Complexo Gnáissico-Migmatítico que compõe o substrato geológico da área. Além do mais, essas anomalias ocorrem com direção paralela a zona de cisalhamento Pernambuco que limita o norte da área estudada, coincidindo dessa forma com a direção geral da estruturação da região, e também com a direção dos corpos máficos existentes na região.

É interessante se destacar que estas anomalias foram encontradas em diferentes profundidades do solo (20 cm e 150 cm), cenário este que permite avaliar a mobilidade e a dispersão vertical desses metais.

Estes resultados geoquímicos apresentados nos estudos ambientais para o licenciamento da área, mostrou que um levantamento geoquímico detalhado do solo da área de estudo seria de suma importância para o diagnóstico ambiental da região, visto as significativas concentrações de alguns metais encontradas nas amostras de solo da área, assim como também a análise e a descrição das rochas do substrato geológico da área, através de petrografia detalhada, para determinação das fases minerais presentes, a fim de se identificar qual associação mineral primária justificaria tais anomalias geoquímicas nos solos, caso estas anomalias fossem de fato de origem natural.

1.3 OBJETIVOS

Diagnosticar mais detalhadamente as concentrações de metais no solo para avaliar e entender os processos envolvidos na distribuição e a dispersão desses metais no sistema rocha-solo na área de estudo localizada no município de Jaboatão dos Guararapes (PE), com o objetivo de se obter informações essenciais que possibilitem identificar valores elevados de metais de possível fonte geogênica, a biodisponibilidade desses metais, além da identificação desta fonte, confrontando os

teores encontrados com os já existentes, os valores orientadores da legislação vigente e da bibliografia da região, através de:

- Levantamento de dados bibliográficos acerca da geologia e pedologia do substrato geológico da área;
- Coleta de amostras de rocha e solo, em perfis representativos na área em estudo e análises geoquímicas para determinação dos teores de metais nas mesmas;
- Descrição de dados pedológicos (classificação e diferenciação dos horizontes em perfis rocha-solo representativos da área;);
- Coleta de amostras de rocha para confecção e descrição de lâminas delgadas, identificando as fases minerais primárias hospedeiras de metais na rocha fonte;
- Diagnóstico da concentração de metais considerados danosos ao meio ambiente (e.g. Fe, Mn, Al, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Co, Cd) em amostras de solo;
- Avaliação da mobilidade e a dispersão de metais no sistema rocha-solo;
- Avaliação do risco de exposição humana às concentrações dos metais presentes no solo da área investigada.

2 BASES CONCEITUAIS

2.1 ELEMENTOS QUÍMICOS TÓXICOS

Segundo Routhier (2000), os metais pesados, como antes eram chamados, são os elementos químicos tóxicos pertencentes ao grupo dos metais ou semi metais, que apresentam densidade maior do que 4g/cm^3, além de elevado número atômico, massa específica e massa atômica.

Apesar de amplamente distribuídos pela crosta terrestre e compondo a estrutura cristalina de vários minerais, dificilmente encontramos eles puros na natureza, já que são altamente reativos do ponto de vista químico. Dessa forma, além de encontrá-los formando minerais em rochas, eles também ocorrem em concentrações muito pequenas associados com outros elementos químicos.

Além da alta reatividade, uma das principais propriedades dos metais pesados é a bioacumulação. Ou seja, estes elementos, além de serem capazes de desencadear diversas reações químicas não metabolizáveis (os organismos vivos não podem degradá-los), também têm a capacidade de serem cumulativos ao longo da cadeia alimentar (Calabuig, 2004), causando efeitos nocivos em organismos por terem propriedades cumulativas, mutagênicas e cancerígenas (KIFAASsen Curtis, 2001). Apesar disso, alguns destes elementos, quando em pequenas proporções, são essenciais a vida de organismos, participando em determinadas atividades metabólicas. Entretanto, quando em grandes concentrações, podem alcançar níveis tóxicos às plantas e aos organismos (Ferreira & Cruz, 1991).

2.2 BIODISPONIBILIDADE E TOXICIDADE

A quantidade de um contaminante que se encontra disponível para ser absorvido por seres humanos e outros organismos vivos é chamada de quantidade biodisponível, de acordo com a NAVFAC (2000).

A mobilidade, a toxicidade de um determinado elemento e sua biodisponibilidade, de acordo com Vig et al. (2003), será controlada por fatores como

tipo de solo; concentração dos elementos químicos; especiação química; pH do solo; intemperismo; relação solo: solução; fonte do elemento; natureza dos microrganismos; tempo de contato do contaminante entre as fases líquida e sólida do solo; quantidade de matéria orgânica e a textura do solo.

Dessa forma, a distribuição dos metais pesados em perfis de solos é váriavel, devido às diferenças na capacidade de retenção dos componentes das diversas camadas (Swaine & Mitchell, 1960; Berrow & Mitchell, 1980).

Os metais pesados são os agentes tóxicos mais conhecidos pelo Homem, daí, provavelmente a expressão “metal pesado” associar-se com frequência a poluição e toxidade.

Toxicidade é a capacidade inerente que um elemento químico tem para causar efeitos adversos sobre os organismos vivos.

Quando se trata de poluição ambiental, eles se classificam de acordo com o quadro a seguir (Quadro 2):

Quadro 2 - Classificação de toxidade dos metais pesados segundo Chaves, E. V (2008).

Toxidade	**Elementos**
Não crítico	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si
Tóxico	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba, Al
Muito tóxico	Be, Co, Ni, Zn, Cu, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Apesar da toxidade, alguns elementos, quando em baixas concentrações, como Fe, Co, Cu, Mn, etc, são essenciais para a realização de funções vitais no organismo, entretanto, metais pesados como Hg e Pb não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças.

Segundo Manahan (2004), os metais podem ser classificados de acordo com a sua função biológica em três grupos distintos:

- **Essenciais:** Não podem ser substituídos por outros elementos. Na sua ausência ou deficiência podem ocorrer desordens metabólicas: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn;
- **Não essenciais:** Desempenham funções importantes, mas não são imprescindíveis: As, Ge, Rb, Sr;
- **Tóxicos:** danosos em qualquer dose: Hg, Pb.

Segundo Costa (2005), a toxicidade dos metais pesados é altamente controlada pelas suas propriedades físico-químicas, e o estado de oxidação de alguns metais irá determinar a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade.

Segundo PIERANGELI et al. (2001), as formas tóxicas dos metais pesados apresentam baixa mobilidade no solo.

A seguir se encontram as características e propriedades de alguns metais pesados:

Chumbo (Pb)

O Chumbo é um metal brilhante, denso, macio, de coloração prateada e pouco solúvel. Quando em contato com o ar oxida adquirindo coloração azul esverdeada. Quando em compostos, sua solubilidade varia de elevada a extremamente insolúvel. Os compostos nitratos de Pb, cloretos de Pb e acetatos de Pb são bastante solúveis no solo e sofrem facilmente processos de lixiviação. Os óxidos de Pb, apesar de menos solúveis que os sais, são mais solúveis que a maioria dos compostos de Pb que se formam no solo. O Pb metálico é relativamente insolúvel e sofre processos de oxidação no solo dando origem a óxidos de Pb que podem posteriormente ser dissolvidos no solo ou serem transformados em compostos mais estáveis (CCME, 1999a).

É considerado um dos metais pesados com menor mobilidade, e encontra-se associado a argilominerais, óxido de manganês, de ferro, hidróxido de alumínio e a matéria orgânica, sendo acumulado naturalmente nos horizontes superficiais do solo

e diminuindo sua concentração ao longo do perfil, o que torna a zona de contaminação confinada à superfície.

O Pb é amplamente distribuído nas rochas e solos, entretanto é raramente encontrado na sua forma elementar, sendo o íon de chumbo Pb2+ o predominante na natureza, embora o estado de oxidação +4 também possa ocorrer. O íon Pb2+ forma facilmente ligas metálicas com outros metais como o Sn, Sb, Cu e Zn. Este elemento tende a ocorrer em altas concentrações em rochas ígneas ácidas e sedimentos argilosos e em baixas concentrações em calcários e rochas ultramáficas (baixas concentrações de sílica).

Outras fontes naturais de Pb, são as atividades vulcânicas, incêndios florestais e o próprio sal do mar (emissões atmosféricas).

Apesar da importância das fontes naturais, o enriquecimento das concentrações de Pb no ambiente também pode se dar por origem antropogênica. Pode ter origem em atividades mineiras, refinarias de Pb, fábricas de baterias, escapamentos de carros, produção de pigmentos, indústrias químicas, petróleo e sua combustão, soldas utilizadas em latas que contém alimentos, encanamentos de água potável, pesticidas, fertilizantes, produção de vidro e cerâmica, produção de pilhas, baterias e ligas metálicas, incineração de lixo, resíduos de carvão e resíduos de produção animal também contribuem para o enriquecimento das concentrações de Pb no ambiente.

A contaminação por Pb pode ocorrer principalmente pela ingestão de solo contaminado e alimentos, tabaco e inalação de poeira contendo Pb. A intoxicação por Pb no homem pode causar sensação de cansaço, irritabilidade, dores de cabeça, dores nas articulações e sintomas gastrointestinais. Exposições a longo prazo produzem fraqueza nos músculos, distúrbios de gastrointestinais e de humor (CCME, 1999a).

Concentrações tóxicas nos mamíferos podem se acumular na medula óssea, afetando a formação de hemoglobina. Adicionalmente, pode causar danos ao fígado, e atuar como uma poderosa neurotoxina (Alloway e Ayres, 1997). Dessa forma, o Pb

pode representar um potencial perigo para o ambiente caso se infiltre no solo e contamine as águas superficiais e subterrâneas.

O chumbo é bem absorvido por inalação e até 16% do chumbo ingerido por adultos pode ser absorvido. Em crianças, o percentual absorvido através da via digestiva é de 50%. Uma vez absorvido, o chumbo é distribuído para o sangue onde tem meia-vida de 37 dias, nos tecidos moles sua meia-vida é de 40 dias, e nos ossos sua meia-vida é de 27 anos, constituindo estes o maior depósito corporal do metal armazenando 90 a 95% do chumbo presente no corpo (Moreira & Moreira, 2004).

Sua mobilidade, disponibilidade e solubilidade são influenciadas pelo pH, pela textura do solo (teor de argila) e a quantidade de matéria orgânica. O aumento da acidez pode aumentar a sua solubilidade, mas a mobilizacao e geralmente mais lenta (Kabata - Pendias & Pendias, 1997). Em relação a matéria orgânica, quando o Pb está na presença de ácido fúlvico e de outros ácidos orgânicos solúveis, ele tende a ser lixiviado para camadas inferiores no solo. Apesar de a adição de matéria orgânica nos solos diminuir a biodisponibilidade de Pb, a eventual decomposição dos compostos complexos pode libertar Pb na solução do solo (CCME, 1999a).

Em solos com alto teor de matéria orgânica e com pH de 6 a 8, o Pb pode formar complexos insolúveis. Com menos matéria orgânica na mesma faixa de pH, pode-se formar precipitados de óxidos, carbonatos ou fosfatos de Pb. Em pH de 4 a 6, os complexos orgânicos de Pb se tornam mais solúveis e podem lixiviar (Smith *et al*., 1995).

Em condições aeróbias, a decomposição de compostos solúveis de Pb nos solos resultam na formação de compostos mais estáveis, e em condições anaeróbias a redução de SO42- a S2- conduz à formação de PbS, designado como galena (CCME, 1999a).

<u>Cobalto (Co)</u>

O Co é um metal branco-acinzentado e relativamente raro, podendo ser encontrado em minerais como a cobaltita ($CoS_2.CoAs_2$), linaeita (Co_3S_4), Skutterudita

(Co,Ni)As_3-x ($CoAs_2$) e eritrita ($3CoO.As_2O_5.8H_2O$). É um elemento químico essencial, estando presente na vitamina B12. Na natureza o Co ocorre em dois estados de oxidação: Co2+ (mais comum) e Co3+, sendo possível também a formação de complexos de Co. Esse elemento é relativamente móvel em ambientes ácidos, tendo alta afinidade pelos óxidos de ferro e manganês e pelos argilominerais. Em solos ricos em matéria orgânica, sua mobilidade e biodisponibilidade são baixas.

A mobilidade deste elemento está diretamente relacionada às partículas do solo e, portanto, sua lixiviação no perfil é muito difícil. Desta forma, a sua mobilidade depende das cargas negativas dos argilominerais, que, por sua vez, é influenciada pelo valor de pH (ATSDR, 2005).

Os óxidos, hidróxidos e carbonatos de Co são todos muito insolúveis, sendo, portanto, o Co em condições alcalinas imóvel (Alloway, 1990; Kabata- Pendias & Pendias, 1992).

Não é comum a ocorrência de rochas formadas por cobalto mineral, em geral, elas são formadas principalmente com As, S e Se, ficando o Co geralmente mascarado em vários minerais de Fe. O conteúdo de Co no solo é relacionado geralmente com o material de origem. O Co é produzido principalmente como subproduto da mineração de Cu e Ni, que usualmente contêm Co em proporção menor que 1%.

Este elemento é utilizado principalmente na indústria metalúrgica na produção de superligas usadas em turbinas de gás de aviões, ligas resistentes a corrosão, aços rápidos, carbetos, ferramentas de diamante e baterias de íon lítio. O Co-60, radioisótopo é usado como fonte de radiação gama em radioterapia e esterilização de alimentos. Na forma de óxidos é utilizado como catalisador na indústria química e de óleos. Na forma de sais, uma das utilizações é na indústria de vidro e cerâmica, como pigmento e como agente secante de tintas e vernizes. Na terapêutica, tem sua utilidade para tratamento da intoxicação por cianeto (CoEDTA - Comission of European Communities Industrial Health and Safety, 1987).

Suas principais vias de exposição são a respiratória e a dérmica, e seus efeitos tóxicos nos seres humanos são mais pronunciados nos pulmões, na forma de asma

brônquica e fibrose. Do ponto de vista ocupacional, as principais vias de exposição são as respiratórias e a dérmicas. Estudos experimentais com animais e observações na raça humana têm demonstrado que o Co é bem absorvido pelo trato gastrintestinal e pela via respiratória. A velocidade de absorção, provavelmente, é dependente da solubilidade dos compostos de Co em meio biológico (Elinder, Friberg, 1986).

Cobre (Cu)

O Cobre é um metal de transição, estando geralmente presente em minerais que contêm sulfuretos, cloretos e carbonatos, podendo também ser encontrado em seu estado elementar. Este elemento ocorre em quatro estados de oxidação: Cu, Cu+, Cu2+ (mais comum) e Cu3+.

O cobre é um dos principais metais presentes no corpo humano, encontrado em carnes, frutos-do-mar, em muitos vegetais, cereais e nozes. Estima-se que, na dieta, são necessários de 2 a 5 mg de cobre por dia (Sargentelli *et al.*, 1996). Apesar de ser essencial para alguns processos vitais do ser humano, tanto na alimentação como em processos enzimáticos, grandes quantidades de Cu produzem efeito tóxico no organismo. Sua deficiência causa perdas de produção em várias culturas, especialmente cereais. Seu excesso também é altamente tóxico para as plantas e para os microrganismos do solo, danificando a mineralização de resíduos vegetais e a fixação de Nitrogênio em legumes.

O Cu é fortemente absorvido pelas partículas do solo e apresenta uma fraca mobilidade quando comparado com outros metais. Apesar de ser um dos metais pesados menos móveis, é abundante nas soluções de todos os tipos de solo. Suas formas mais comuns na solução são os quelatos orgânicos solúveis (Kabata-Pendias e Pendias, 1992). Como resultado da fraca mobilidade, o Cu tende a se acumular no solo, contudo, podem ocorrer fenômenos de lixiviação deste metal quando a capacidade de retenção das partículas do solo é excedida (CCME, 1999b).

Uma vez que alguns compostos de Cu são solúveis, estes podem facilmente ser encontrados na água, contaminando a mesma (Alloway, 2010).

Em relação a sua ocorrência natural no solo, “solos derivados de rochas basicas são mais ricos em Cu que os derivados de granitos, gnaisses, calcários e arenitos” (Perez *et. al.,*2006). A concentração de Cu nos solos varia de acordo com alguns fatores, como o tipo de solo e as alterações que este sofre ao longo do tempo, a distância de fontes antropogênicas, a distância a minérios e a composição da rocha fonte. No geral, solos de centros urbanos e industrializados possuem maiores concentrações de Cu (CCME, 1999b).

A contaminação antropogênica por Cu ocorre principalmente devido as atividades mineiras, nas minas e refinarias de Cu. Ocorre ainda devido a resíduos industriais, na fabricação de latão, em curtumes, conservantes de madeira; resíduos agrícolas, uso excessivo de fertilizantes contendo Cu, esterco de porco e por resíduos residenciais como o lodo de esgoto. Este elemento também é utilizado nas indústrias elétrica e eletrônica, além da cunhagem de moedas desde a antiguidade. Alguns compostos de Cu são também utilizados na produção de fungicidas e inseticidas e como catalisadores em diversas indústrias. É utilizado ainda como algicida na forma de sulfato de Cu e em encanamentos de água residencial.

Dentre os fatores que influenciam a disponibilidade do Cu no solo, tem-se o pH, a presença de óxidos de Fe, Mn e Al (já que o Cu é especialmente adsorvido por esses óxidos), a capacidade de troca de cátions e o potencial de oxi-redução. Um aumento do pH leva a um aumento da capacidade do solo para absorver o Cu, com a capacidade máxima entre pHs de 6,7 a 7,8, levando a sua precipitação. Dessa forma, sua mobilidade em condições ácidas é maior que em condições básicas. Associado ao pH, a quantidade de argila e de matéria orgânica presentes no solo irá influenciar a capacidade de troca de cátions. Este elemento adere facilmente à matéria orgânica presente nos solos, pois possui uma extrema afinidade em relação a ela, justamente devido ao elevado potencial de troca de cátions.

A biodisponibilidade de formas solúveis de Cu depende do peso molecular, pois quanto menor o peso, maior sua disponibilidade (Kabata-Pendias e Pendias, 1992).

Grandes alterações da quantidade de Cu no organismo do homem podem provocar graves distúrbios e doenças decorrentes tanto do excesso como também da falta de deste. Os efeitos tóxicos do Cu incluem anemia e distúrbios no sistema

nervoso central e no sistema cardiovascular (CCME, 1999b). Este elemento está associado a doenças neurodegenerativas, como doenças de Menkes, doenças de Wilson, aceruloplasminemia, esclerose e doença de Alzheimer.

Cromo (Cr)

O cromo é um metal de transição, de coloração cinza. Apesar de se encontrar naturalmente nos solos, ele não ocorre no seu estado elementar, ocorrendo combinado com outros elementos como o O, Fe, Pb, em forma de óxidos. Este elemento é um componente natural dos tecidos vegetais e suas concentrações podem variar consideravelmente de acordo com a espécie da planta, o tipo de tecido vegetal e o tipo de solo.

A ingestão de alimentos é a mais importante via de exposição humana ao Cromo, sendo que o consumo de cereais e sementes contribui grandemente para o consumo diário deste metal.

O cromo é um nutriente essencial que potencializa a ação da insulina e assim influencia o metabolismo de carboidratos, lipídios e proteínas (OMS, 1998). Seu excesso no organismo debilita a tolerância à glicose, aumenta os níveis de insulina, de colesterol e de triglicéridos no sangue (CCME, 1999c).

Este elemento ocorre naturalmente nos solos, e quando seus teores são naturalmente elevados, possivelmente possuem como fontes rochas ígneas máficas, ou sedimentos argilosos. Em rochas ultramáficas seu conteúdo pode ser mais de $1000 mg.kg^{-1}$ e em outras félsicas (por exemplo, granitos) pode ser inferior a $20 mg.kg^{-1}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

O Cr é utilizado na indústria metalúrgica e na produção de ligas de ferrocromo, de aço inoxidável e de ferro fundido, na produção de pigmentos, tijolos, revestimentos para fornos, no curtimento de couro, no tratamento de madeiras e em acabamentos metálicos.

Em condições de valor de pH 5,5, este metal se encontra quase totalmente precipitado, sendo seus compostos considerados muito estáveis no solo.

Este elemento pode existir em nove estados diferentes de oxidação, entretanto o Cr^{3+} e Cr^{6+}. são as duas formas mais comuns. O Cr^{6+} é muito instável em solos e é facilmente mobilizado em meio ácido ou alcalino. Enquanto a adsorção do Cr^{6+} diminui com o aumento do pH, a adsorção do Cr^{3+} aumenta. O seu comportamento pode ser modificado pela formação de complexos orgânicos com o metal (MERTZ 1969; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). O Cr^{3+} é a forma estável do cromo e é considerada a forma essencial sob a qual este elemento apresenta atividade biológica, não havendo evidências sobre a toxicidade de compostos de cromo nesta forma. O Cr^{6+}, hexavalente, presente nos cromatos, é 100 vezes mais tóxico para as plantas animais e o homem do que o Cr^{3+}. (WHO, 2009). O Cr^{3+} ocorre naturalmente no ambiente, encontrando-se presente nos solos sob a forma de óxido de Cr insolúvel. O Cr^{3+} é fortemente adsorvido pelas partículas de argila, pela matéria orgânica e por outras partículas de carga eletronegativa. Com o aumento do pH do solo, a superfície das argilas se torna mais eletronegativa, aumentando a adsorção do Cr^{3+} por esses minerais. Compostos de Cr^{3+} como óxidos e fosfatos de Cr são praticamente insolúveis a valores de pH superiores a 4 e não têm tendência para serem lixiviados da matriz do solo para as águas subterrâneas, dessa forma, o Cr^{3+} constitui uma pequena percentagem do total de Cr que pode ser encontrado nas águas subterrâneas, tanto contaminadas como “limpas” (CCME, 1999c).

Apesar de ser um composto relativamente estável, pode ocorrer a oxidação deste em Cr^{6+} caso ocorram as condições ambientais necessárias. Estas condições incluem condições ácidas do meio ambiente. Além deste, outros fatores que influenciam a taxa de oxidação do Cr no solo incluem a disponibilidade de óxidos de manganês, a presença de compostos orgânicos com baixo peso molecular e a atividade de água no solo.

O Cr^{6+} tem como fonte a poluição antrópica, como a deposição atmosférica de partículas oriundas da indústria metalúrgica (Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME], 1999c). Ao contrário do Cr^{3+}, o Cr^{6+} é classificado como cancerígeno. Os compostos sólidos de Cr^{6+} são solúveis no solo e são extremamente móveis, podendo ser lixiviados para as águas subterrâneas. Apesar do Cr^{6+} não ser

facilmente adsorvido, este elemento é adsorvido pelos minerais de argila que possuem óxidos de ferro e alumínio, sendo que adsorção deste íon de Cromo aumenta com a diminuição do pH (CCME, 1999c).

O cromo hexavalente (Cr^{6+}) pode reduzir para o cromo trivalente (Cr^{3+}), e sua redução será influenciada pelo pH, presença de matéria orgânica e íons ferrosos, e os níveis de oxigênio no solo. A redução do Cr^{6+} é significativamente dificultada quando não existem íons ferrosos, minerais de sílica e matéria orgânica suficiente nos solos. O Cr^{6+} pode ser estabilizado no solo através da redução do Cr^{3+}, e aquele que não é adsorvido ou reduzido a Cr^{3+}, permanece altamente móvel no perfil do solo. A redução do Cr através da matéria orgânica aumenta com a diminuição do pH (CCME, 1999c). As soluções ácidas de solo levam à liberação de íons de ferro a partir dos minerais, o que favorece a redução do Cr^{6+}, dessa forma, em solos profundos onde a concentração de matéria orgânica é baixa, a redução do Cr^{6+} pelos íons de ferro pode ser um fator importante. Em relação aos níveis de oxigênio no solo, a redução do Cr^{6+} é favorecida em condições anaeróbias dos solos, quando estes se encontram inundados com água, já que a presença da água favorece a redução do Cr devido ao aumento de dióxido de carbono que tem tendência para diminuir o pH do solo. A atividade microbiana no solo pode indiretamente influenciar a redução do Cr^{6+} através da diminuição da concentração de oxigênio e do aumento da concentração de dióxido de carbono no solo (CCME, 1999c).

Níquel (Ni)

O Níquel é um metal de transição, condutor de eletricidade e calor, dúctil e maleável, de coloração branca-prateada, que ocorre naturalmente no meio ambiente (raramente na sua forma elementar) fazendo parte de diversos minerais como por exemplo a pentlandita [(Ni,Fe)9S8] em rochas ígneas e a millerita (NiS) e a ulmanita (NiSbS) em áreas mineralizadas. Seu estado de oxidação mais comum é +2.

É fortemente reativo com o ar ambiente, podendo mesmo espontaneamente inflamar (ATSDR, 2005). É resistente à corrosão por água e ar nas condições

ambientais, e facilmente forma ligas metálicas com outros metais como o Fe, Cu, Zn e Cr (ATSDR, 2005).

O Ni apresenta uma forte afinidade com o Fe e o S formando compostos de sulfureto de Fe como a pentlandite [(Ni,Fe)9S8] em rochas ígneas, a millerita (NiS) e a ulmanita (NiSbS) em áreas mineralizadas (McGrath, S.P., 1995).

Este metal é extraído a partir de minérios de sulfureto e através da refinação por concentrações eletroquímicas e pela lixiviação química, com ácido clorídrico ou por redução do óxido por uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (ATSDR, 2005).

Pode ser encontrado em alimentos tais como chá, café, cereais, frutas, batata e vegetais verdes. Aproximadamente metade da ingestão diária total de níquel é usualmente derivada do consumo de pães, cereais e bebidas (OMS, 1998).

Este elemento é utilizado na fabricação de aço inoxidável, de superligas de níquel e outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos, na fundição, como catalisador da hidrogenação de óleos vegetais e em cordas de guitarra e outros instrumentos.

A atividade antropogênica a partir da queima de petróleo e de carvão influencia a dispersão do Ni na atmosfera (McGrath, 1995). As atividades industriais de fundição de metais, a atividade mineira e a utilização abusiva de fertilizantes fosfatados são, muitas vezes, responsáveis por casos de contaminação de solos por níquel (ATSDR, 2005).

Sais solúveis de Ni e os sulfuretos e óxidos de Ni são cancerígenos para o Homem, podendo afetar o pulmão e os tecidos nasais.

Intoxicações, mesmo leves, por níquel podem causar sintomas como dores, febre, insônia e náuseas, após inalação, bronquite crónica, asma, redução da capacidade vital e enfisema pulmonar. O Ni e os seus sais solúveis em água são potenciais sensibilizadores da pele, podendo causar reações alérgicas, e determinados produtos que entram em contato direto e prolongado com a pele, como por exemplo jóias, relógios, botões, entre outros, têm sido restringidos em toda a

União Europeia. O níquel pode ter como efeitos, após inalação, bronquite crónica, asma, redução da capacidade vital e enfisema pulmonar.

O níquel ocorre naturalmente em vários tipos de solos e rochas, podendo ter alta mobilidade dentro do perfil do solo (OMS, 1998). Porém, sua maior afinidade é com rochas máficas-ultramáficas. As maiores concentrações deste metal são encontradas em rochas ígneas, seguidas por concentrações mais baixas em rochas sedimentares, incluindo xistos, argilas, calcários e arenitos (McGrath, S.P., 1995). Entretanto, altas concentrações de Ni em solos, geralmente são provenientes de contaminação antrópica.

Em relação a sua mobilidade, quanto maior o pH do solo, menor será a disponibilidade do metal. Além do pH, sua distribuição no solo está ligada à matéria orgânica, óxidos amorfos, e frações de argila, sendo que a matéria orgânica possui a capacidade de absorver Ni e torná-lo imóvel. Este elemento se combina com matéria orgânica como óxido amorfo e com a fração argila, dependendo do tipo de solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1997). Em solos superficiais, principalmente em solos com elevada matéria orgânica, o Ni combina-se com esta formando quelatos solúveis. A adsorção do Ni nos solos diminui com o aumento da matéria orgânica (ATSDR, 2005). A solubilidade do Ni no solo é influenciada pelo pH, pela presença de matéria orgânica e argilas e íons de manganês e ferro no solo, sendo que a mobilidade do níquel no solo aumenta com a diminuição do pH (ATSDR, 2005). Sua solubilidade no solo é inversamente relacionada ao pH, sendo os hidróxidos de níquel existentes em pH > 6,7 predominantemente insolúveis.

O excesso de níquel no organismo pode levar ao desenvolvimento de problemas neurológicos, reprodutivos e cancerígenos. Concentrações elevadas de níquel em tecidos têm sido associadas com quadros clínicos de infarto do miocárdio, toxemia e câncer (OMS, 1998). Geralmente, os compostos solúveis são mais tóxicos que os compostos menos solúveis. No entanto, os compostos de Ni pouco solúveis são susceptíveis de serem cancerígenos no local de deposição (ATSDR, 2002).

Vanádio (V)

O vanádio é um metal de transição relativamente abundante, com diversos estados de oxidação, entretanto, que forma poucos minerais devido à semelhança geoquímica do íon V^{3+} com o Fe^{3+}, portanto, costuma ser encontrado substituindo o Fe^{3+} nos minerais que possuem este na sua composição. É um elemento fortemente dependente do pH (Poucheret et al., 1998) o que confere a ele a tendência de formar íons complexos e consequentemente, possuir importância biológica.

É considerado um elemento químico essencial e quando ocorre em concentrações adequadas nos organismos, ele exerce importantes funções, como o armazenamento e transporte de oxigênio, através da hemoglobina e na fotossíntese através da formação de clorofila, segundo Badmaev et al., 1999.

Segundo Barceloux (1999), apesar de ser relativamente abundante na crosta terrestre, ocorre em baixas concentrações em alimentos, sendo portanto o solo, a principal fonte de obtenção deste elemento para a população

Pode ser encontrado em argilominerais, minérios de ferro, depósitos de carvão e petróleo (sendo o metal mais abundante do petróleo), vanadita, além de outros minerais menos comuns.

A exposição prolongada ou absorção do vanádio pode resultar em mal estar, enjoo, coriza, dor de cabeça e dores no corpo, irritação respiratória, irritação na garganta e tosse, além de deixar a língua da pessoa com a coloração azul a verde, podendo inclusive causar a morte.

É utilizado na indústria química na produção de ligas e como catalisador.

Zinco (Zn)

O zinco é um metal de coloração branca azulada. Não ocorre na sua forma elementar, sendo então extraído do mineral esfalerita [(ZnFe)S] que ocorre muitas vezes associado a galena (PbS). O Zn encontra-se muitas vezes associado a minerais de argila ou a óxidos metálicos e pode estar presente em minerais primários da rocha-

mãe. Este elemento é um dos metais mais móveis no solo devido à sua elevada solubilidade na presença de soluções de solo com pH neutro ou ácido. Sob condições redutoras e em sistemas com elevadas concentrações de Zn, este pode precipitar como óxido de Zn, carbonato de Zn e sulfureto de Zn, mas também precipitar incorporado em óxidos de Fe ou Mn (CCME, 1999). O aumento da sua mobilidade ocorre em condições de oxidação elevada em meio ácido. Em ambiente neutro, alcalino e redutor apresenta pouca mobilidade. Tem como principais barreiras o pH, a adsorção pelas argilas, óxidos de Fe-Mn e matéria orgânica (REIMANN e CARITAT, 1998).

Este elemento torna-se biologicamente disponível para os organismos em ambientes de pH baixo, especialmente em valores de pH inferiores a 5.

É utilizado na fabricação de ligas metálicas como o latão e o bronze, na produção de telhas e calhas residenciais, como metal de sacrifício para preservar o ferro da corrosão em algumas estruturas (galvanização), na produção de pilhas secas, como pigmento em tinta de coloração branca, na produção de plásticos, produtos cosméticos, fármacos, têxteis e equipamentos elétricos e eletrônicos, além de ser utilizado em protetores solares, em forma de óxido, pois tem a capacidade de barrar a radiação solar.

O zinco é um elemento essencial para a vida e sua deficiência pode produzir retardamento no crescimento, perda de cabelo, diarreias, impotência sexual e imaturidade sexual nos adolescentes, apatia, cansaço e depressão, lesões oculares e de pele, inclusive acne, unhas quebradiças, amnésia, perda de apetite, perda de peso e problemas de crescimento, aumento do tempo de cicatrização de ferimentos e anomalias no sentido do olfato. Essa deficiência pode ocorrer devido a uma pobre dieta alimentar e a dificuldade na absorção do mineral que pode ocorrer em casos de alcoolismo, quando é eliminado pela urina ou, ainda, devido à excessiva eliminação por causa de desordens digestivas. Quando em excesso, conduz a baixos níveis de cobre, alterações na função do ferro, diminuição da função imunológica, dos níveis de colesterol bom, perda de apetite, desidratação, fraqueza, perda ou ganho de peso, diarreia e icterícia (CCME, 1999).

O zinco pode ser encontrado em diversos alimentos como ostras, carnes vermelhas, aves, pescados, mariscos, favas e nozes.

2.3 FONTES DE CONTAMINAÇÃO

Dentre os diversos contaminantes conhecidos, originados de atividades antropogênicas, alguns elementos químicos tóxicos têm contribuído de forma significativa para poluição do ar, da água e do solo, transformando-se em nova e perigosa classe de poluentes, uma vez que a intervenção humana na sua utilização, como subprodutos de atividades industriais, tem criado graves problemas, em escala local e global, levando a um estresse da natureza associados aos seus efeitos crônicos à saúde humana (Brayner, 1998).

Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (Pereira & Ebecken, 2009).

Em relação à sua ocorrência no solo, esta poderá ser de origem geogênica ou antropogênica. Quando for de origem geogênica, sua ocorrência é natural de fontes geológicas, como rochas intemperizadas, e sua concentração natural inicial no solo dependerá, dentre outros fatores, do tipo do material de origem e da pedogênese.

Quando for de origem antropogênica, sua ocorrência poderá ter como fonte a mineração e beneficiamento de metais, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, lodos de esgotos urbanos e/ou industriais, queima de combustíveis fosseis, águas residuais, resíduos de indústrias de beneficiamento químico, manufaturação e disposição de artigos eletrônicos, de caca e pesca e de treinamento militar e de guerra.

Nos quadros a seguir, encontram-se informações acerca das concentrações de alguns elementos na crosta e em alguns tipos de rocha (Quadro 3), além de informações relativas aos tipos de atividades antrópicas, os elementos químicos presentes nelas e as fontes minerais destes elementos (Quadros 4 e 5).

Quadro 3 - Concentrações de elementos químicos (mg/kg) em diferentes materiais geológicos.

Elementos	Crosta	Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares			
		Granito	Basalto	Rochas Ultrabásicas	Arenito	Xisto	Calcário	Carvão
Cr	35	10	250	2300	35	100	5	20
Cu	14	12	90	40	2	45	6	20
Ni	19	5	130	2000	2	70	5	20
Pb	17	20	4	0,05	10	22	5	20
Zn	52	50	100	60	20	100	40	50

Fonte: Alloway, 2010 (modificado).

Quadro 4 - Elementos químicos presentes em determinadas atividades antrópica.

FONTES	ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES	REFERÊNCIA
Indústria de bebidas	Cu	Jesus et al. (2004)
Esgoto inatura	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Co, Cd, Zn e As	Tonami (2008)
Lixão	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Co, Cd, Zn e As	D´Almeida e Vilhena (2000); Rita (2004); Bahé (2008)
Indústria têxtil	Cu, Cr	Jesus et al. (2004)
Indústrias químicas	Al, Fe, Cu, Pb, Cr, Ni, Cd, Zn e As	Jesus et al. (2004)
Curtume	Cu, Cr	Jesus et al. (2004)
Fabricação de plásticos	Cd, Zn, Fe	Jesus et al. (2004)
Pigmentos	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Co, Cd, Zn e As	Jesus et al. (2004)
Indústria de celulose	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn	Jesus et al. (2004)
Portos	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn	Jesus et al. (2004)
Industrias metalurgicas e de fabricação e produtos de metais	Cu, Pb, Cr, Cd, Ni, Zn, Hg, Sn	Jesus et al. (2004)
Fabricação e montagem de veículos	Cd, Pb, Zn	Jesus et al. (2004)
Reciclagem	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn	Jesus et al. (2004)
Comércio e reparação de veículos automotores	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Fe	Jesus et al. (2004)

Fonte: Gilberto Nascimento de Arruda (adaptado).

Quadro 5 - Elementos químicos, suas fontes naturais e antrópicas (criado pela autora).

Elemento	Fontes naturais / minerais	Fontes Antropogênicas	Formas mais comuns nos resíduos
Cr	Cromita ($FeCr_2O$), óxidos de cromio (Cr_2O_3), olivinas, anfibólios e piroxênios.	Acabamentos metálicos, indústria de plástico, tratamento de madeiras, refinaria, aterros, indústria metalúrgica, sucatas.	Cr metálico, óxidos de Cr, complexos de Cr^{3+} com compostos orgânicos e inorgânicos.
Cu	Calcopirita ($CuFeS_2$), Sulfeto de cobre (CuS_2), metal de cobre livre (Cu0), drenagem mineira.	Atividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos, equipamentos eletrônicos, tratamento de madeiras, aterros, suinoculturas, pesticidas, sucatas, indústria metalúrgica.	Cu metálico, óxidos de Cu, Complexos de Cu, ions $Cu^{2+,}$ ligas de Cu.
Ni	Minerais de ferro e manganês, pentlandita, sulfetos de ferro.	Indústria de ferro e de aço, atividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos, fabrica de baterias, equipamentos elétricos.	Ni metálico, ions $Ni^{2+,}$ ligas de Ni.
Pb	Galena (PbS).	Atividades mineiras e de fundição, indústria de ferro e de aço, refinaria, sucatas, aterros, pesticidas, fabrica de baterias, tintas, indústria automóvel, canalizações, esgotos.	Pb metálico, óxidos e carbonatos de Pb.
Zn	Drenagem mineira, willemita ($ZnSiO_4$), calamina ($ZnCO_3$), ZnS	Atividades mineiras e de fundição, acabamentos metálicos, indústria têxtil, aterros, pesticidas, esgotos, sucatas, equipamentos elétricos, indústria metalúrgica.	Zn metálico, ions Zn^{2+}, ligas de Zn, óxidos e carbonatos de Zn.

2.4 VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DO SOLO

Os metais pesados ocorrem naturalmente no solo, normalmente em baixas concentrações. A concentração natural destes elementos no solo (*background*) está relacionada com os fatores de formação do solo.

Os Valores orientadores são valores pré-estabelecidos das concentrações de diversas substâncias no solo. Anomalias nesses valores, levando a um aumento destes podem ocorrer devido a causas naturais ou antrópicas.

Segundo a Resolução CONAMA 420/2009, o termo contaminação é utilizado quando existe a “presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com

base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico”.

Então, espera-se que a comparação dos teores encontrados com os Valores de Referência de Qualidade (VRQ), permitam determinar se existe contaminação no solo e qual é o nível desta.

No Brasil, valores orientadores para os mais representativos solos brasileiros foram propostos por Fadigas et al. (2006), onde se se determinou as concentrações naturais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, nesses solos (Quadro 6).

Em Pernambuco, Biondi (2010) determinou os teores naturais no solo de Fe, Mn, Zn, Ba, Cu, Ni, Co, Cr, Pb, Cd, As e Hg, em superfície (0 – 13 cm) e subsuperfície (13 – 24 cm), para diversos tipos de solos representativos de Pernambuco. Os valores de referência correspondentes aos solos encontrados na área de estudo (argissolos vermelho amarelos) estão no Quadro.

Quadro 6 - Valores de referência, onde cada grupo representa um tipo de solo diferente.

Grupo (G)	**Elemento** **Concentração no solo (mg/kg)**						
	Cr	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Pb**
1	55	20	35	119	79	1,0	19
2	48	10	18	19	44	0,8	25
3	65	4	25	16	23	1,6	16
4	35	10	17	12	35	0,9	18
5	23	4	7	6	12	0,4	22
6	43	2	12	2	12	0,4	3
7	19	2	5	3	6	0,3	40

Fonte: Fadigas et al. (2006).

Quadro 7 - Valores de referência propostos por Biondi (2010), para o tipo de solo encontrado na área de estudo.

Elemento	Valores de referência de superfície em mg/Kg (0 – 13 cm)	Valores de referência de subsuperfície em mg/Kg (13 – 24 cm)
As	0,17	0,26
Ba	54,90	65
Cd	1,12	<LD
Co	0,423	0,217
Cr	17,68	21,73
Cu	1,88	2,18
Fe	14.000	14.820
Hg	0,18	0,15
Mn	11,95	10,25
Ni	<LD	0,63
Pb	14,79	10,16
Zn	9,13	9,58

Fonte: Biondi (2010).

2.4.1 Resolução CONAMA Nº 420, de 28 de dezembro de 2009

Em 2009, o Conselho Nacional de Meio Ambiente criou a sua resolução nº420, de 28 de dezembro de 2009, que teve como base a norma da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), que trata dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas.

Esta resolução dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, estabelecendo três valores orientadores baseados na análise dos solos sob condição natural (sem nenhuma ou mínima interferência antrópica), e em análise de risco: Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs), Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI).

Os Valores de Prevenção e Investigação são diferentes para cenários agrícola, residencial e industrial, sendo o cenário agrícola o mais criterioso. Segundo Biondi (2010), isso se deve devido o cenário agrícola possuir maior risco de introdução direta na alimentação humana ou indiretamente a partir da sua introdução na cadeia trófica. Este último processo, aliás, pode ser muito mais prejudicial, pois uma vez na cadeia trófica, muitos destes metais podem ser biomagnificados, mediante o acúmulo nos tecidos animais, principalmente nas células lipídicas, fazendo com que os teores incorporados nos níveis mais elevados da cadeia, mediante a ingestão de alimento contaminado, sejam bastante elevados, muitas vezes superiores aos níveis tolerados pelos organismos consumidores (Biondi, 2010).

Esses Valores encontram-se definidos a seguir e estão discriminados no Quadro 8:

- **Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs):** Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs): Relacionados ao background no solo. É a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. Este valor se baseia na avaliação dos teores naturais de diversas substâncias nos solos, sem a influência de atividade humana. Um solo será considerado não contaminado quando seu teor for igual ou inferior aos VRQs, para todas as substâncias, incluindo os elementos químicos.

- **Valores de Prevenção (VP):** É um valor de alerta, sendo a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais. Estas funções, segundo o artigo 3º desta resolução são:

  "I - servir como meio básico para a sustentação da vida e de habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos vivos;
  II - manter o ciclo da água e dos nutrientes;
  III - servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo;

IV - agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos;
V - proteger as águas superficiais e subterrâneas;
VI - servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural;
VII - constituir fonte de recursos minerais;
VIII - servir como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos."

- **Valores de Investigação (VI):** É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. Os valores adotados como VIs nesta resolução foram derivados com base em avaliação de risco à saúde humana, em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo. Este valor foi desenvolvido a partir de um programa de avaliação de risco (C-Soil) criado pelo Instituto Nacional de Saúde Pública e Meio Ambiente (RIVM) da Holanda, para verificar a exposição humana a todo tipo de contaminante em áreas contaminadas.

No seu Artigo 8º, esta Resolução determinou que cada estado deveria gerar seus dados a respeito dos seus Valores de Referência de Qualidade.

Quadro 8 - Valores orientadores para alguns elementos químicos determinados pela Resolução CONAMA 420 de 2009.

Substâncias	**Solo (mg/kg de peso seco) (1)**			
	Prevenção	**Investigação**		
		Agrícola APMax	**Residencial**	**Industrial**
Chumbo	72	180	300	900
Cobalto	25	35	65	90
Cobre	60	200	400	600
Cromo	75	150	300	400
Níquel	30	70	100	130
Vanádio	-	-	-	-
Zinco	300	450	1000	2000

Fonte: Resolução CONAMA 420 de 2009.

2.4.2 Instrução Normativa CPRH Nº 7 DE 07/07/2014

Em 2014, seguindo o determinado na Resolução CONAMA nº 420 de 2009, o Estado de Pernambuco, por meio da Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH), criou a Instrução Normativa CPRH Nº 7 DE 07/07/2014, que estabelece os valores de referência da quali

dade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias. Esses valores encontram-se no quadro a seguir e constam no anexo I desta Instrução Normativa (Quadro 9).

Quadro 9 - Valores de referência para alguns elementos, da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco determinados pela Instrução Normativa CPRH Nº 7 DE 07/07/2014.

Substâncias	**VRQ do Solo (mg/kg de pesoseco)**
Chumbo	13
Cobalto	4
Cobre	5
Cromo	35
Níquel	9
Vanádio	24
Zinco	35

Fonte: Instrução Normativa CPRH nº 007 de 2014.

3 CARACTERIZAÇÃO FISIOGRÁFICA DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 CLIMA

Segundo a classificação de Köppen, o Município de Jaboatão dos Guararapes corresponde a classificação As', onde A se refere às características de clima quente e úmido, e s' representa a ocorrência de chuvas durante o outono-inverno. Períodos de seca/estiagem ocorre entre os meses setembro e fevereiro. Essa classificação corresponde ao clima tropical chuvoso das florestas. A temperatura da região possui uma média de 26°C, com mínima de 18°C e máxima de 32°C (CPRM,1997).

A coleta de amostras se deu durante a estação de seca/estiagem, nos meses de setembro, outubro e novembro.

3.2 HIDROGRAFIA E HIDROGEOLOGIA

A área de estudo está localizada na região correspondente ao grupo de bacias de pequenos rios litorâneos, composta pelos rios Jaboatão e Pirapama. O rio Jaboatão tem como principal afluente o rio Duas Unas, que limita o leste da área.

Suas águas são usadas para abastecimento público; recepção de efluentes domésticos, industrial e agroindustrial. Possui como atividade as indústrias químicas; industrias de produtos alimentares, de bebidas; têxtil; sucroalcooleiras; de matéria plástica; metalúrgica; mecânica; de papel/papelão; de minerais não metálicos; de material elétrico/comunicação; de vestuário/artefatos/tecidos; de produto farmacêutico/veterinário; de calçados; de material de transporte e de borracha (CPRH, 2012).

A área de estudo possui uma vasta rede de drenagem que converge para o rio Duas Unas, ponto mais baixo do talvegue na área do empreendimento (EIA Alphaville Pernambuco – expansão, 2013)

Em relação à água subterrânea, o município de Jaboatão dos Guararapes possui uma unidade formada pelos terrenos do embasamento cristalino e outra formada pelos sedimentos da Bacia Pernambuco/Paraíba.

Segundo Pfaltzgraff (1996), um manto de intemperismo com espessuras que podem ultrapassar 10m cobre as rochas cristalinas, entretanto, não possui boa explotabilidade, já que possui um fraco potencial de armazenamento e de transmissibilidade de água.

Em relação às rochas sedimentares, estas são formadas pela Formação Cabo; Formação Barreiras, Depósitos Quatemários e Formação Beberibe Inferior, sendo este o principal aquífero da região.

Na área estudada, a água encontra-se armazenada nas fraturas, além do manto de intemperismo proveniente delas.

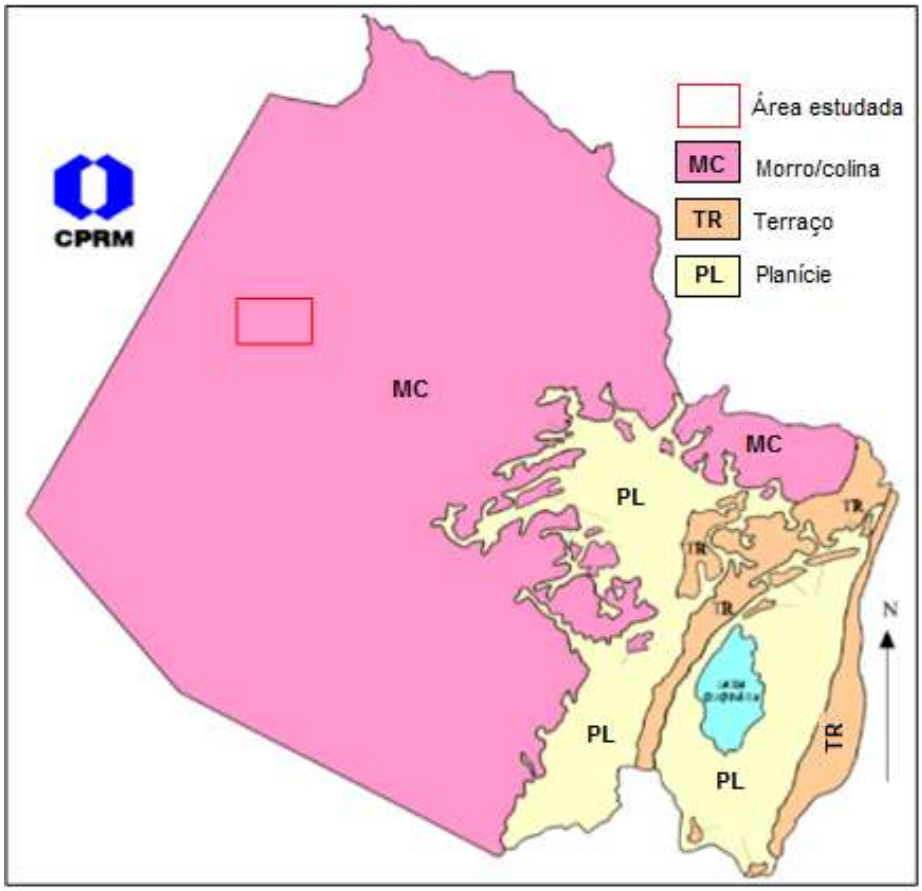
3.3 GEOMORFOLOGIA

No município de Jaboatão dos Guararapes são encontrados três domínios geomorfológicos resultantes de processos geológicos relacionados às atividades tectônicas, bem como às condições climáticas e processos erosivos atuantes nas rochas (Figura 2):

1) Morros e colinas, com altitudes de até 60m, formados por rochas cristalinas recobertas ou não por sedimentos da Formação Barreiras.ou da Formação Cabo;
2) Terraços marinhos, com altitudes variando de 1 a 8m;
3) Planícies costeiras, com trechos periódica ou permanentemente inundados.

A área estudada encontra-se numa região de morros, onde também é possível observar a existência de vales de pequenos rios, além de pequenos divisores de água.

Figura 2 - Mapa geomorfológico do Município de Jaboatão dos Guararapes.



Fonte: PROJETO SINGRE - Mapa de indicadores geotécnicos do município de Jaboatão dos Guararapes. CPRM, 1996 (modificado).

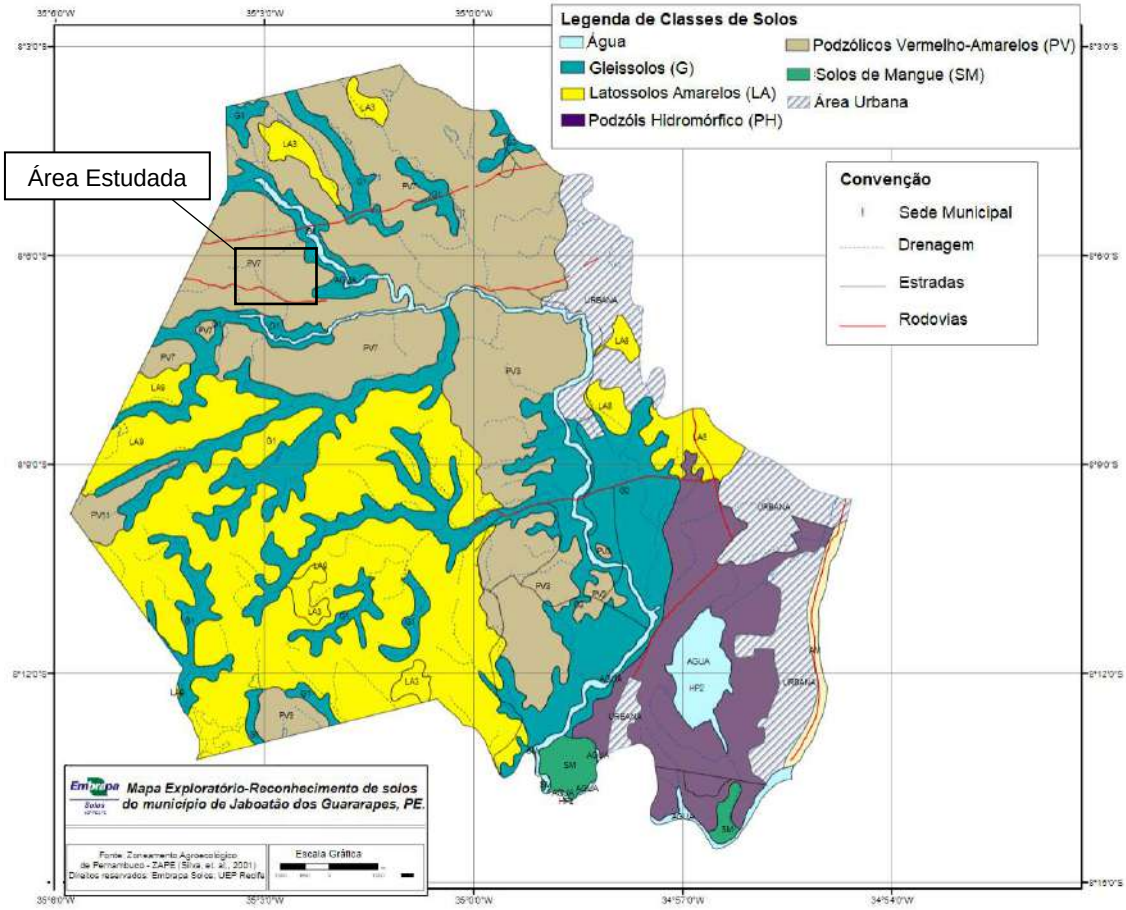
3.4 SOLO

No município de Jaboatão dos Guararapes são encontrados 5 tipos de solo (Figura 3):

- Podzólico (Argissolo) Vermelho-Amarelo;
- Gleissolos;
- Latossolos Amarelos;
- Solos de Mangues;
- Podzol Hidromórficos.

Na área de estudo ocorrem dois tipos de solo, o podzólico (argissolo) vermelho-amarelo e os gleissolos, próximos ao rio Duas Unas.

Figura 3 - Mapa de solos do Município de Jaboatão dos Guararapes, mostrando a delimitação da área de estudo (adaptado).



Fonte: Embrapa, 2001 (adaptado).

3.5 VEGETAÇÃO

Menos de 3% do município de Jaboatão dos Guararapes apresenta Mata-Atlântica. Além dessa vegetação nativa, é possível encontrar ainda capoeira, capoeirinha densa, capoeirinha rala, vegetação hidrófila e vegetação de manguezal. Entretanto, a maior parte do município compõe-se por tipos cultivados com predominância de cana-de-açúcar, além de culturas de subsidência e coqueirais (litoral sul).

Segundo o Estudo de Avaliação de Impacto Ambiental realizado na área, ela compõe-se em sua maior parte pela cana-de-açúcar, bosques de espécies arbóreos e arbustivos, e pelos sítios remanescentes de antigos pomares.

3.6 ATIVIDADES INDUSTRIAIS DA REGIÃO

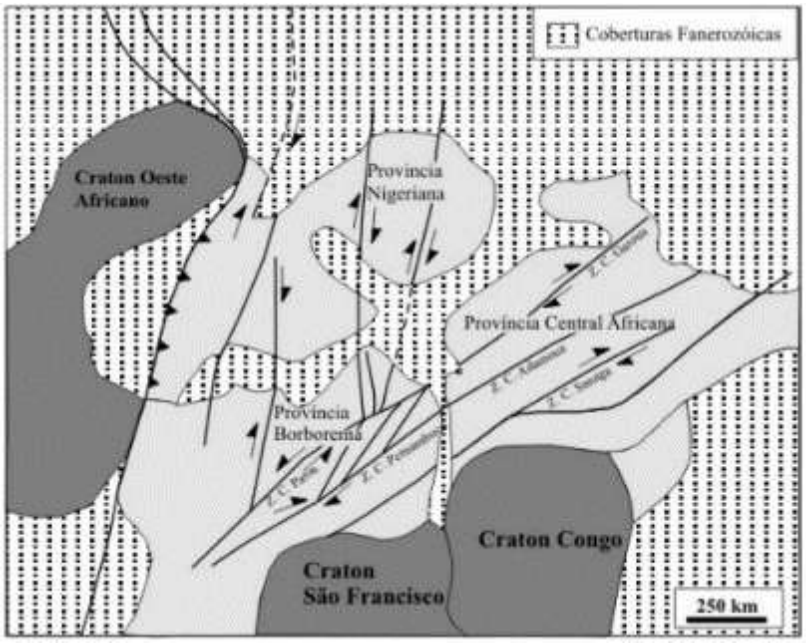
A Bacia do Rio Jaboatão, onde se localiza a área de estudo, possui duas importantes áreas industriais, que tem como principais atividades: madeira, têxtil, produtos minerais não-metálicos e de papelaria e assemelhados, seguidas por vestuário, artefatos de couro, químicos e plásticos. Essas indústrias, além de exercerem poluição hídrica sobre o Rio Jaboatão e os seus afluentes, que acabam comprometendo a balneabilidade da água do mar, exercem também poluição atmosférica, do solo e sonora, trazendo como principais riscos acidentes, emissão de gases, poluição do solo causando contaminação do lençol, que consequentemente levam ao comprometimento da saúde humana, da potabilidade da água, da segurança da população e da qualidade de vida.

4 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO

A área estudada faz parte do Complexo Belém do São Francisco, Domínio Pernambuco-Alagoas, Província Borborema.

A Província Borborema está situada geograficamente no nordeste brasileiro compreendendo uma área de aproximadamente 450.000 km^2. Geologicamente, corresponde a porção oeste de uma extensa faixa orogênica Brasiliana-Pan Africana formada a partir da convergência dos crátons Amazônico, São Luís-Oeste Africano e São Francisco-Congo (Figura. 4). A convergência e aglutinação dos crátons durante o Neoproterozóico formaram o supercontinente Gondwana Oeste. A subseqüente fragmentação do Gondwana Oeste durante o Paleozóico/Mesozóico ocorreu devido à abertura do Oceano Atlântico Sul responsável pela configuração atual dos continentes Sul-Americano e Africano.

Figura 4 - Configuração pré-deriva dos continentes Sul-Americano e Africano mostrando a localização da Província Borborema.



Fonte: Modificado de Van Schmus et al. (1995)

Posteriormente, Van Schmus et al. (2008) subdividiu a Província Borborema em 6 domínios listados a seguir: Domínio Sergipano (SD), a nordeste do Cráton de São Francisco; Domínio Pernambuco-Alagoas (PEAL), a norte do Domínio Sergipano;

Domínio Riacho Pontal (RP), a oeste do Domínio Pernambuco-Alagoas; Domínio Transversal (TD), acima do Domínio Pernambuco-Alagoas; Domínio Rio Norte, e Domínio Médio Coreaú (MCD), a oeste da falha de Sobral, no noroeste do estado de Ceará.

A área estudada encontra-se inserida no Domínio Pernambuco-Alagoas. Este domínio é delimitado a norte e sul por falhamentos com mergulho para dentro deste domínio e é uma larga região de gnaisses de alto grau, migmatitos, e granitos brasilianos que agiram como grandes maciços estruturais durante a deformação brasiliana.

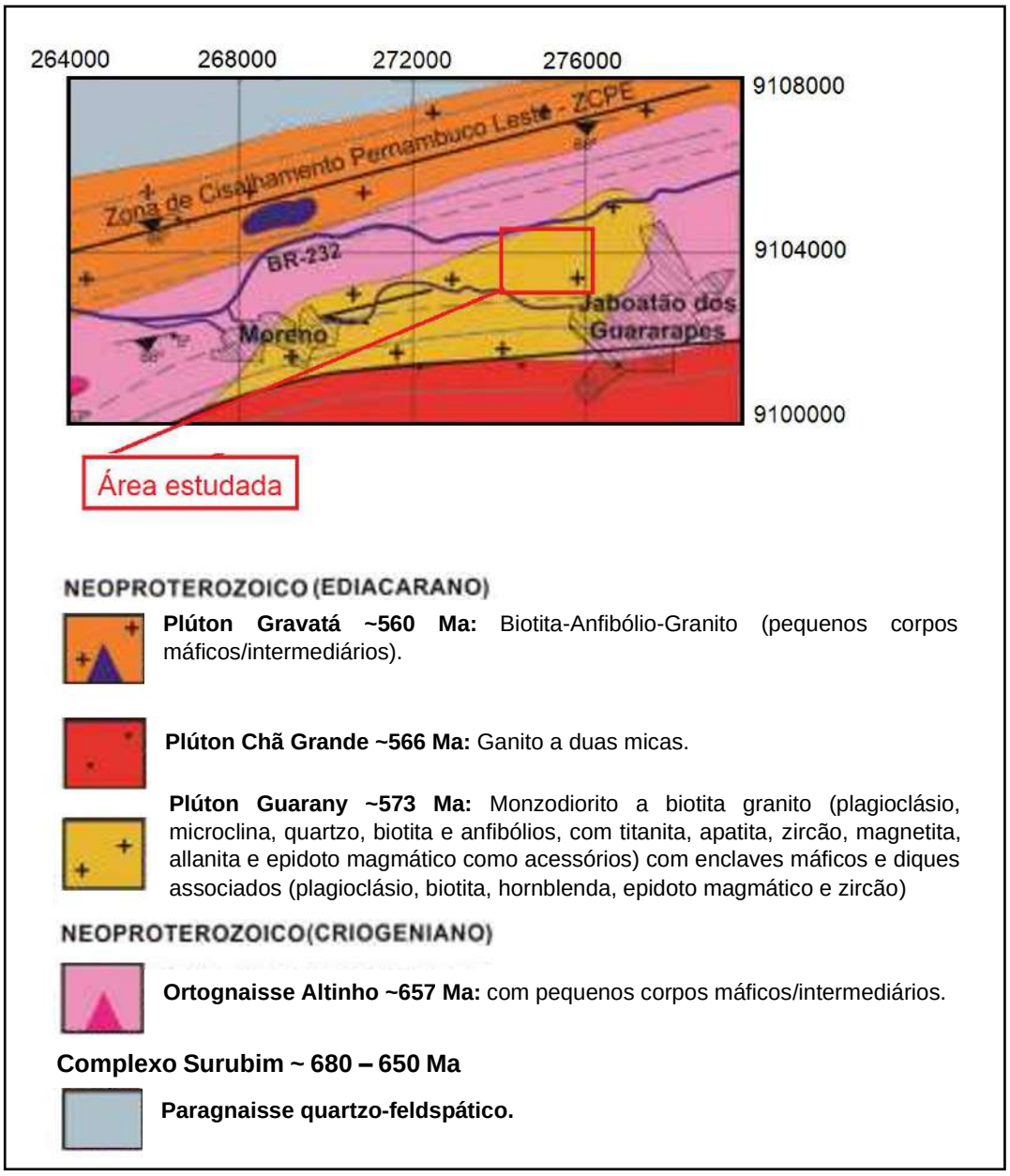
Teixeira, C. M. L. (2015), classifica as rochas presentes na área de estudo como pertencentes ao plúton Guarany.
Este plúton foi definido por Ferreira et al. (2015), e trata-se de um monzodiorito a biotita granito com enclaves máficos e diques associados que ocorre intrudido nos ortognaisses e migmatitos do Complexo Belém do São Francisco. Suas características geoquímicas apontaram que sua gênese está associada à fusão parcial de crosta continental inferior em um ambiente pós-colisional. (Teixeira, C. M. L., 2015). Como fases minerais, este pluton apresenta plagioclásio, microclina, quartzo, biotita e anfibólios, com titanita, apatita, zircão, magnetita, allanita e epidoto magmático como acessórios. Os enclaves máficos e diques associados contém plagioclásio, biotita, hornblenda, epidoto magmático e zircão.

O Complexo Belém do São Francisco (complexo Gnáissico-Migmatítico) ocorre nesta região como ortognaisses tonalíticos, ortognaisses dioríticos, plagioclásio, microclina, quartzo, biotita e anfibólios, com titanita, apatita, zircão, magnetita, allanita e epidoto magmático como acessórios granodioríticos e graníticos. Ocorre ainda, intrudidos no complexo Belém do São Francisco, quartzo dioritos, biotita granitóides porfiríticos e leucogranitóides.

Além do plúton Guarany, segundo Teixeira, C. M. L. (2015), outras rochas ocorrem nas proximidades da área estudada (Figura 5): Plúton Gravata (562Ma), representado por rochas graníticas com anfibólio e biotita, de granulação média e coloração variando entre rosa acinzentada, cinza médio e cinza claro, com pequenos corpos máficos/intermediários associados; Plúton Chã Grande (~566 Ma), consistindo

de granitos homogêneos de granulação média, coloração cinza clara e raramente fácies grossa/porfirítica; Ortognaisse Altinho (657 Ma), representados por ortognaisses, na grande maioria, bandados, de granulação média, mas com fácies grossas; Complexo Surubim (650 – 680 Ma), composto por uma sequência de rochas metassedimentares que variam entre paragnaisses quartzo-feldspáticos a biotita-muscovita-xistos granatíferos, com algumas finas intercalações de quartzito.

Figura 5 - Mapa geológico da área estudada.



Fonte: Modificado de Teixeira, C. M. L. (2015).

5 MATERIAL E MÉTODO

5.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Esta etapa incluiu o levantamento de dados e trabalhos já realizados na área de estudo através do uso de livros, artigos e mapas, com o intuito de adquirir conhecimentos necessários para o planejamento da etapa de campo e consequentemente para a execução do presente trabalho.

5.2 DETERMINAÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM PARA PERFIS DE SOLO E COLETA DE ROCHAS

Para a escolha das estações de amostragem de solo, levou-se em consideração a localização dos pontos com teores anômalos de metais identificados durante o processo de licenciamento ambiental da área (Figura 6), que tiveram sua localização determinadas pelo órgão ambiental com base no software Visual Sample Plan (VSP).

Os pontos de coleta de solo ocorreram próximos aos locais mencionados acima e procurando seguir sempre que possível a direção estrutural geral da área, NE-SW, que coincide com a direção formada pelos pontos pré-existentes e com a direção dos corpos máficos que costumam ocorrer nas unidades intrudidas no complexo Belém do São Francisco, a exemplo do que é visto no Plúton Gravatá (Figura 5).

Procurou-se também realizar os perfis de coleta de solo preferencialmente em porções mais elevadas do relevo e longe de linhas de alta tensão, para garantir que o solo amostrado seria autóctone, já que para a instalação das linhas de alta tensão, existe movimentação de terra tanto para a instalação das próprias torres de sustentação, como para a abertura das vias de acesso para a instalação e manutenção das mesmas. Além disso, a abertura das vias para a instalação das linhas de alta tensão, pode resultar em processos erosivos, que podem ocorrer tanto nas vias de acesso quanto nas torres de sustentação.

Em relação aos pontos de coleta de rocha, pretendia-se coletar as amostras no próprio poço de amostragem de solo, entretanto, devido ao clima e a alta taxa de pluviosidade da região, os solos residuais, que são os que ocorrem acima das rochas que os deu origem, são bastante profundos, o que inviabilizou a coleta da rocha mãe. Procurou-se também encontrar afloramentos próximos aos cursos de drenagem. Entretanto, a área é de difícil acesso e com poucos afloramentos, então procurou-se coletar amostras de todos os afloramentos que foram observados.

Figura 6 - Mapa de localização dos pontos com teores anômalos de alguns metais identificados durante o licenciamento ambiental da área.

Concentrações dos elementos químicos em cada ponto e sua profundidade:

1) Cr = 159 mg/kg (150cm)

2) Cr = 168 mg/kg (150m)

3) Cr = 203 mg/kg (150cm)

4) Cr = 170mg/kg (20cm); 153 mg/kg (150cm)

5) Cr = 193 mg/kg (20cm); 222 mg/kg (150cm)

6) Cr = 254 mg/kg (150cm)

7) Cr = 370 mg/kg (20cm); 289 mg/kg (150cm)

8) Cr = 234 mg/kg (150cm)

9) Cr = 370 mg/kg (20cm); 289 mg/kg (150cm)

10) Cr = 163 mg/kg (150cm)

11) Cr = 225 mg/kg (150cm)

12)Cu = 321 mg/kg (20cm)

13)Zn = 527 mg/kg (20cm)

14) Pb = 209,6 mg/kg (150cm)

Cu = 239,2 mg/kg (150cm)

Zn = 757,7 mg/kg (150cm)

Co = 83,5 mg/kg (150cm)

Cr = 504,8 mg/kg (150cm)

5.3 AMOSTRAGEM DE SOLOS E ROCHAS

O trabalho de campo foi realizado em quatro dias distintos, entre os meses de setembro e novembro. Durante essa etapa, foram realizadas coletas em 6 perfis de solo (Figura 7), totalizando 33 amostras (Quadro 10).

Quadro 10 - Relação dos perfis de solo realizados e das amostras de cada perfil.

PERFIL	Nº da amostra	Profundida da coleta
Perfil 1	LD2-1	150 cm
	LD2-2	99 cm
	LD2-3	56 cm
	LD2-4	34 cm
	LD2-5	Superficial (0-20cm)
Perfil 2	LD3-1	150 cm
	LD3-2	100 cm
	LD3-3	70 cm
	LD3-4	30 cm
	LD3-5	Superficial (0-20cm)
Perfil 3	LD4-1	150 cm
	LD4-2	90 cm
	LD4-3	60 cm
	LD4-4	30 cm
	LD4-5	Superficial (0-20cm)
Perfil 4	LD6-1	150 cm
	LD6-2	90 cm
	LD6-3	60 cm
	LD6-4	40 cm
	LD6-5	Superficial (0-20cm)
Perfil 5	LD10-1	330 cm
	LD10-2	300 cm
	LD10-3	270 cm
	LD10-4	240 cm
	LD10-5	220 cm
	LD10-6	130 cm
	LD10-7	50 cm
	LD10-8	Superficial (0-20cm)
Perfil 6	LD11-1	340 cm
	LD11-2	260 cm
	LD11-3	190 cm
	LD11-4	60 cm
	LD11-5	Superficial (0-20cm)

Para a escavação dos poços de perfil do solo, foi realizada uma abertura de 1,0m por 1,0m, até a profundidade de pouco mais de 1,5m. Pelos solos da área serem profundos, com mais de 3m de profundidade, além do risco de ocorrer desabamento, não foi possível atingir uma maior profundidade.

Os poços foram escavados com o auxílio de pá e picareta, e, após sua abertura, coletou-se amostras de solo das paredes do poço. Em cada poço, foram coletadas amostras de subsuperfície e na profundidade de 150cm. Além disso, coletou-se amostras também ao longo de cada horizonte de solo identificado e próximo ao contato entre os horizontes (Fotos 1 e 2). Para cada horizonte, coletou-se em torno de 3kg de solo.

Foto 1 - Escavação do primeiro perfil de solo.

Foto 2 - coleta de amostra de solo do primeiro perfil.

O Perfil 5 (LD10) foi um perfil composto. Além da escavação com profundidade de 1,5m, também se coletou amostra acima deste perfil de um paredão adjacente a ele. Para a coleta no paredão, realizou-se a limpeza da camada superficial com auxílio de uma espátula de plástico para se evitar contaminação.

O perfil 6 (LD11) também foi realizado num paredão, correspondente a um corte recente numa parte mais elevada da área. Para a coleta neste perfil, também foi realizada a limpeza de sua camada superficial com o auxílio de uma espátula de aço inoxidável.

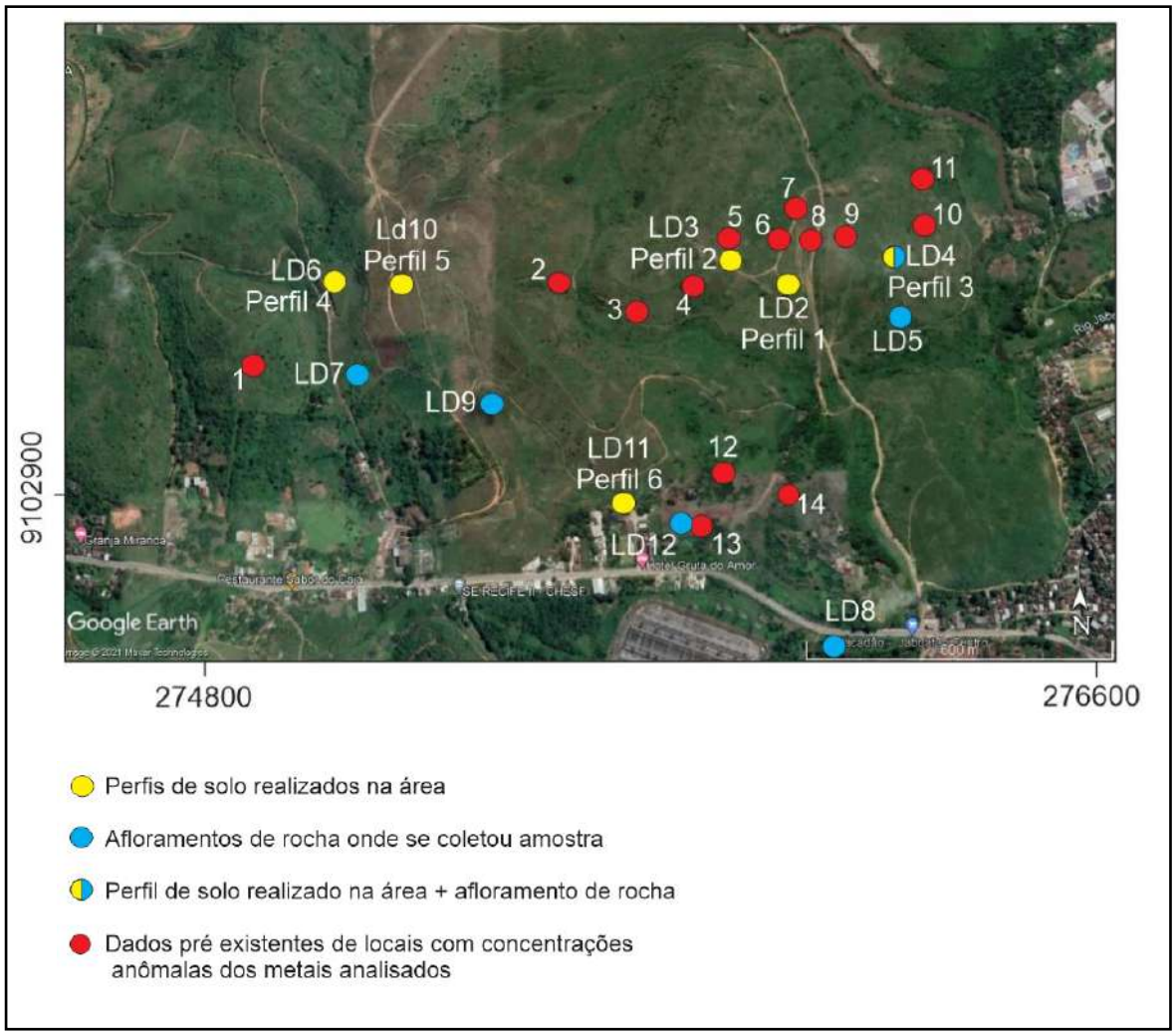
Para coleta das amostras de todos os perfis, foram utilizados utensílios de plástico e aço inoxidável, a fim de se evitar contaminações das amostras. O material

coletado foi armazenado em sacos plásticos, lacrados, etiquetados e levados ao laboratório. A descrição das características morfológicas dos perfis de solo seguiu os critérios orientadores da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (EMBRAPA, 1999; Santos *et al.*, 2005).

Durante a etapa de campo, foram identificados e descritos 5 afloramentos de rocha, onde foram coletados dados litológicos e estruturais de cada um, assim como amostras representativas, para realização de análises químicas e confecção de lâminas petrográficas a fim de se identificar as fases minerais primárias que poderiam ser as responsáveis pelos teores anômalos dos metais analisados. Para isso, procurou-se coletar amostras pouco intemperizadas quando possível, para uma melhor confiabilidade dos dados posteriores.

O mapa a seguir (Figura 7) contém a localização dos perfis de solo e dos afloramentos de rocha coletados e localizados na área, bem como a localização dos dados de anomalias pré-existentes que foram levados em consideração para se escolher a localização dos perfis de rocha.

Figura 7 - Mapa contendo a localização dos perfis de solo realizados e dos afloramentos de rocha identificados na área.



Fonte: Google Earth (2018); EIA apresentado a CPRH e complementações (2013); A autora.

5.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO PARA ANÁLISES GEOQUÍMICAS

As amostras de solo foram preparadas no laboratório de sedimentologia da UFPE.

No laboratório, foram colocadas para secar em temperatura ambiente, em recipientes plásticos e cobertas com tecido de algodão a fim de se evitar possíveis contaminações por deposição de partículas em suspensão.

Após estarem secas, as amostras foram destorroadas com o auxílio de um martelo de plástico para se evitar contaminação. Logo após, cada amostra foi peneirada utilizando peneiras granulométricas de aço inox, em seguidas quarteadas e separadas alíquotas das mesmas em recipientes plásticos, com 5g e 10g, para serem analisadas por DRX, EDXRF e FAAS (Fotos 3 a 6). O fracionamento das amostras foi realizado devido ao fato de que os metais costumam estar retidos nas frações mais finas solo.

Foto 3 - Amostra em recipiente plástico sendo destorroada após estar seca.

Foto 4 - Quarteamento de amostra.

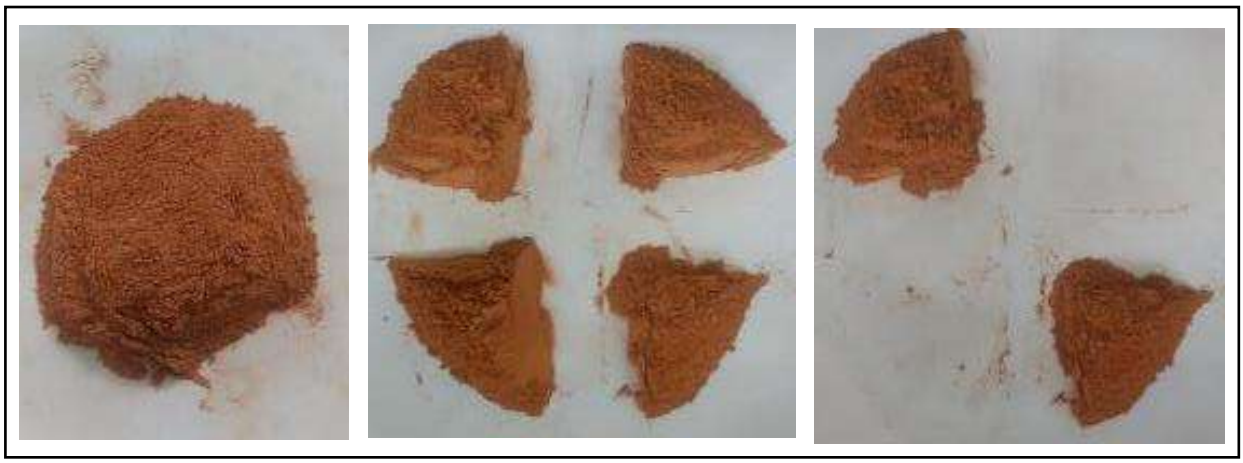
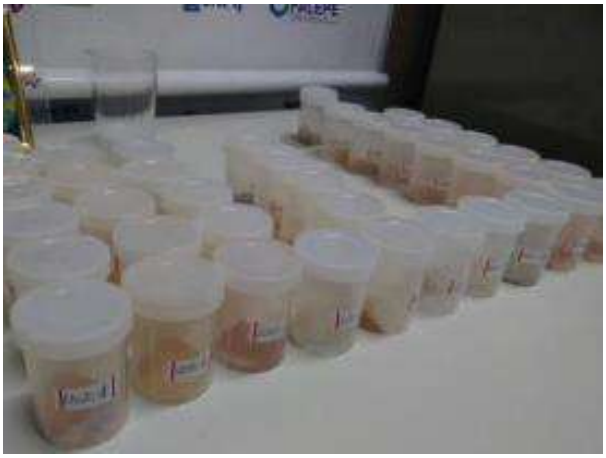


Foto 5 - Pesagem da amostra.

Foto 6 - Amostras separadas em recipientes plásticos e devidamente etiquetadas.



5.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ROCHA PARA ANÁLISES GEOQUÍMICAS

As amostras de rocha foram quebradas com auxílio de martelo desprezando-se as partes alteradas da rocha, em seguidas moídas utilizando moinho de mandíbulas e pulverizadas com o moinho de discos no Laboratório de Preparação de Amostras da UFPE. Após isso, foram quarteadas e em seguida separadas em recipientes plásticos da mesma forma que as amostras de solo.

5.6 CONFECÇÃO DE LÂMINAS DELGADAS E ANÁLISE PETROGRÁFICA

Foram coletadas 5 amostras litológicas que foram levadas ao laboratório de laminação da UFPE para confecção das lâminas delgadas que posteriormente foram descritas no Laboratório de Microscopia Óptica da UFPE fazendo uso de microscópio petrográfico, com o objetivo de caracterizar as amostras petrograficamente, através da definição de suas texturas, estruturas, minerais existentes e suas relações.

5.7 ANÁLISES QUÍMICAS

5.7.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

As análises de Fluorescência de Raio-X por Dispersão de Energia foram realizadas na Central analítica do Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN-NE), da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

Para cada amostra, foi separada a quantia de aproximadamente 5 mg, e cada amostra foi condicionada em recipiente próprio para este tipo de análise. Em seguida, as amostras foram colocadas em dessecador de vidro para se evitar umidade até serem encapsuladas nos seus recipientes, sendo todos cobertos com polipropileno (Fotos 7 a 9).

Após encapsuladas, as amostras foram levadas ao equipamento de EDXRF e foram analisadas a vácuo, com tempo de detecção de 100 segundos, de acordo com o que foi descrito por Zahily et al. (2017). O equipamento utilizado para análises por EDXRF foi o espectrômetro modelo EDX 720 da Shimadzu (Foto 10).

Foto 7 - Preparação dos recipientes para encapsulamento das amostras.

Foto 8 - Pesagem de amostra.

Foto 9 - Dessecador de vidro.

Foto 10 - Equipamento EDXRF utilizado nas análises.

5.7.2 Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS)

As análises de Espectrometria de Absorção Atômica foram realizadas na Central analítica do Centro Regional de Ciências Nucleares CRCN), da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

Tratamento químico das amostras (digestão)

Foram separadas porções de 0,1 g de cada amostra, que foram transferidas para tubos de Teflon® de 100 ml e pré-solubilizadas à 60 ºC por 6 horas com 9 ml de ácido nítrico (P.A.). Posteriormente, prosseguiu-se com a solubilização ácida proposta por Paye (1980), adicionando 3 ml de ácido fluorídrico (P.A.). Os tubos foram tampados e aquecidos em forno micro-ondas para digestão das amostras. Após esta etapa, os frascos foram destampados e o conteúdo evaporado até próximo à secura. O processo de solubilização ácida foi repetido 3 vezes até que não restasse resíduo nos tubos após a evaporação da solução. Para a nitrificação dos sais formados, foi adicionado 1 ml de ácido nítrico a cada amostra, cujos tubos foram tampados e levados ao banho de areia por 6 horas. Após este período, os tubos foram destampados e o conteúdo foi evaporado até próximo a secura no banho de areia. A

etapa de nitrificação também foi repetida 3 vezes. Por fim, os sais obtidos foram solubilizados com 50 ml de solução aquosa de ácido nítrico 2 % (v/v).

Determinação dos elementos químicos por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS).

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) foi utilizada para a determinação dos elementos Co, Cr, Cu, Ni, Zn e Pb. Após a obtenção das curvas analíticas utilizando soluções-padrão (Merck) de concentrações conhecidas para cada elemento químico, foi realizada a otimização do equipamento a partir dos ajustes no ganho da lâmpada de cátodo oco e no fluxo dos gases (mistura acetileno/ar) injetados. Alíquotas das soluções das amostras, material de referência e brancos analíticos (~1 mL) da Seção 3.2.3 foram injetadas no espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama Agilent modelo 220 FS e analisadas em triplicata. O tempo de injeção para leitura das amostras foi 6 s. As frações de massa e incertezas analíticas combinada foram obtidas em planilha Microsoft Excel após os cálculos dos fatores de diluição associado a cada amostra e a respectiva subtração do branco analítico. Para avaliação do nível metrológico das concentrações dos elementos determinados por FAAS, a garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir do resultado do material de referência SRM 2709. O Número En foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

5.7.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE SOLOS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As amostras foram analisadas na fração argila por Difração de Raio-X no Laboratório de Cristaloquímica e Micromorfologia do solo na UFRPE-UAG.

Devido às limitações na quantidade de amostras que poderiam ser analisadas no laboratório, foram analisadas amostras de quatro perfis de solo, totalizando 20 amostras (Quadro 11). Os perfis escolhidos foram os mais próximos dos locais que

apresentavam dados pré-existentes de concentrações anômalas dos metais analisados neste trabalho.

As análises foram feitas no aparelho XRD 6100 Shimadzu, Volt 40; Amp 20; 2º theta por min; e amplitude de varredura do 2º theta de 3 a 55 graus.

Os diagramas de Difração de Raio-X foram gerados no software OriginPro 8.

Quadro 11 - Relação dos perfis e amostras analisados por DRX.

PERFIL	**Nº da amostra**
Perfil 1	LD2-1
	LD2-2
	LD2-3
	LD2-4
	LD2-5
Perfil 2	LD3-1
	LD3-2
	LD3-3
	LD3-4
	LD3-5
Perfil 3	LD4-1
	LD4-2
	LD4-3
	LD4-4
	LD4-5
Perfil 4	LD6-1
	LD6-2
	LD6-3
	LD6-4
	LD6-5

5.7.4 AVALIAÇÃO DAS ASSOCIAÇÕES GEOQUÍMICAS E FONTES DE CONTAMINAÇÃO NA ÁREA ESTUDADA

As análises estatísticas foram realizadas no software livre R e o Excel.

Para determinação do fator de enriquecimento (F.E) dos metais traço, suas concentrações foram normalizadas para os valores dos Folhelhos Australianos Pós Arqueanos (PAAS - Post-Archean Australian Shale), considerado a média da composição da rocha crustal (Taylor et al., 1981).

Foi utilizada a fórmula: F.E elemento X = [(E amostra / Al amostra) / (E PAAS / Al PAAS)], onde se o F.E for menor que 1, o elemento seria empobrecido.

O cálculo do balanço de massa (ISOCON) foi medido utilizando os procedimentos descritos por (Grant, 2005).

5.8 INTEGRAÇÃO DOS DADOS

De posse de todos os dados obtidos nas etapas descritas anteriormente, estes foram integrados e interpretados para confecção deste estudo.

Infelizmente, devido a pandemia, análises importantes para esse estudo não puderam ser realizadas, como por exemplo, os teores dos elementos estudados através de digestão parcial de acordo com o método descrito pela USEPA 3051. Tais estudos eram essenciais para se fazer a correta comparação com os valores orientadores da Resolução CONAMA n° 420/09 e os valores existentes para Pernambuco. Além disso, estes dados iriam permitir que fosse determinado a biodisponibilidade de cada elemento analisado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DESCRIÇÃO DOS PERFIS DE SOLO DA ÁREA

Todos os perfis descritos na área compreendem Argissolos vermelho amarelo, bastante homogêneos, de textura média/argilosa e argilosa. Esses perfis apresentaram características de textura, estrutura e consistência semelhantes entre si. Possuem alta profundidade e cores predominantemente avermelhadas ou amareladas no horizonte B, textura variando de arenosa a argilosa nos horizontes superficiais e de média a muito argilosa nos horizontes mais profundos.

Apesar dos solos da área serem bastante profundos devido ao alto intemperismo atuante na região, os perfis de solo só foram escavados até a profundidade de 150cm, devido a maioria das concentrações de metais que ocorreram acima dos valores orientadores terem sido encontrados nesta profundidade e devido as limitações e riscos da escavação manual.

Apenas o perfil 6 não foi escavado. Este perfil foi realizado num local de corte recente do terreno. Para se coletar as amostras desse perfil, primeiro foi feito a limpeza da camada superficial de solo e em seguida se realizou a coleta das amostras.

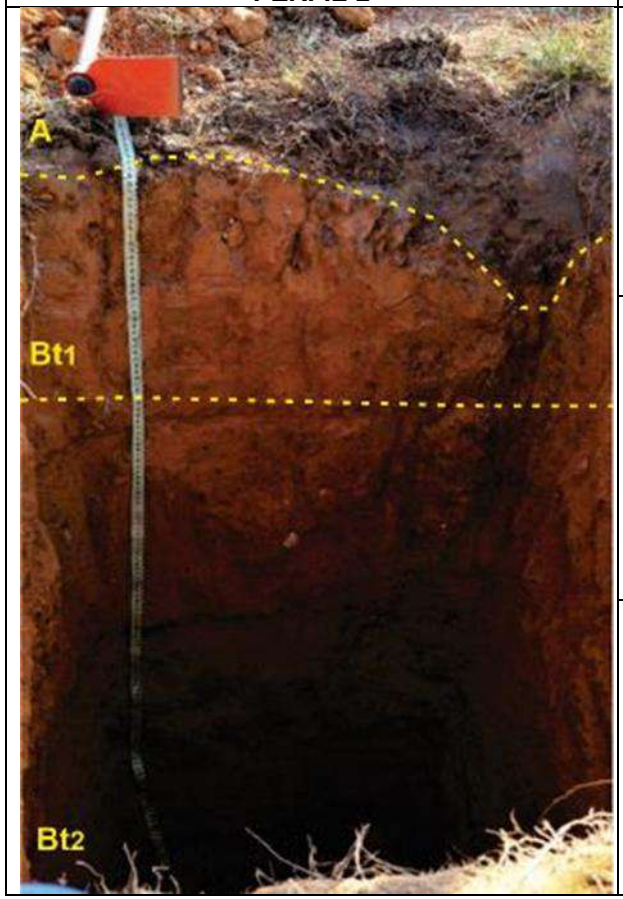
No geral foram identificados nos perfis de solo os horizontes A e Bt. O Horizonte A é diferenciado pela maior concentração de matéria orgânica, possuindo dessa forma coloração mais escura. É o horizonte que apresenta maior variação entre os perfis em termos de cor, variando do bruno claro ao cinza avermelhado. Este horizonte apresenta também uma menor quantidade de ferro e alumínio em comparação com as amostras de outras profundidades, com exceção do perfil 5, em que após um aumento nos dois teores logo após a mudança de horizonte, o de alumínio volta a decrescer.

O horizonte Bt, localizado sob o horizonte A, foi dividido em alguns perfis como Bt_1 e Bt_2, apenas devido à presença ou não de cascalhos (em pouca quantidade) ou uma ligeira mudança de coloração.

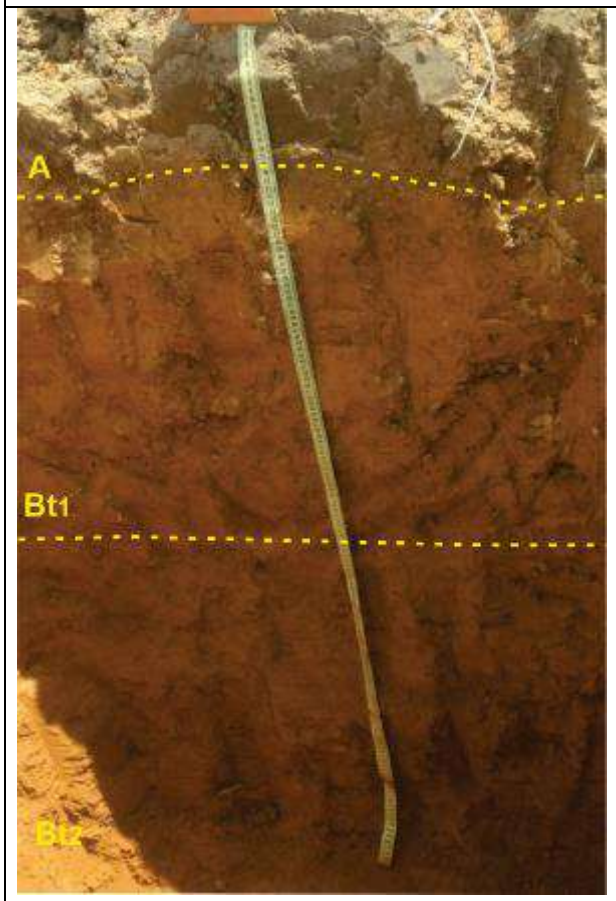
São solos ricos em ferro e alumínio, evidenciado inclusive pela coloração deles.

A descrição das características morfológicas dos 6 perfis de solo encontra-se a seguir (Quadros 12 a 17). Esta descrição seguiu os critérios orientadores da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (EMBRAPA, 1999; Santos *et al.*, 2005).

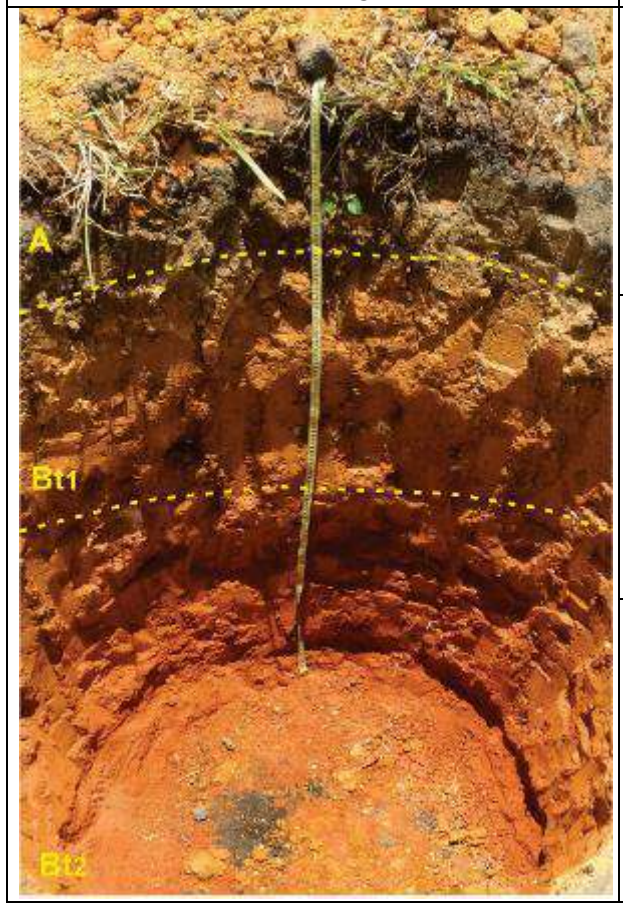
Quadro 12 - Descrição do Perfil 1 de solo, com seus respectivos horizontes e características.

PERFIL 1	HORIZONTE	PROF.	COR	TEXTURA	TRANSIÇÃO	OBSERVAÇÕES
	A	0-18/30cm	bruno avermelhado claro (5YR 6/4)	argiloarenosa	irregular e abrupta	Raízes finas comuns.
	Bt1	20 – 48cm	amarelo avermelhado (5YR7/6)	argiloarenosa com cascalhos	plana e gradual	
	Bt2	48 – 150cm+	amarelo avermelhado (5YR7/8)	argiloarenosa		

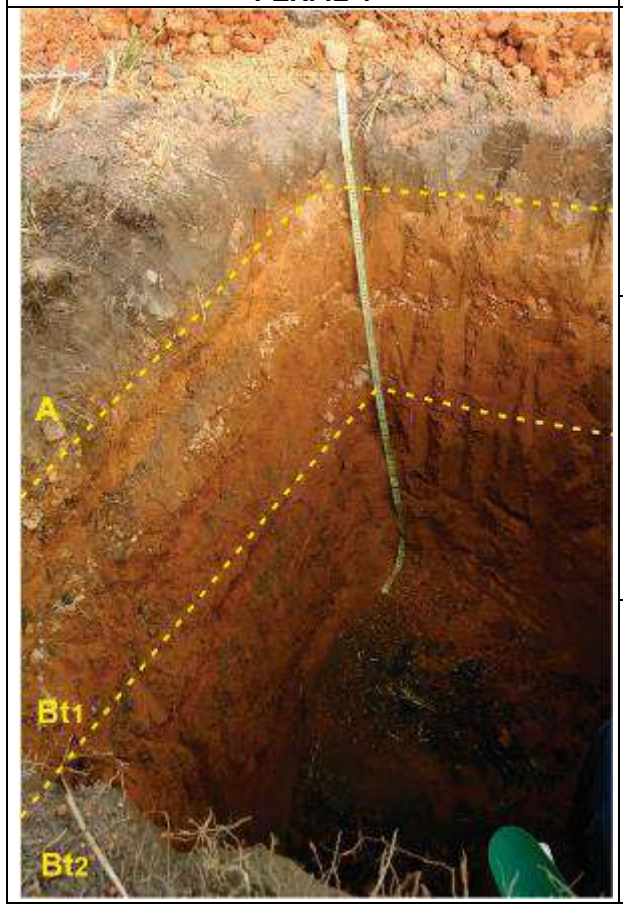
Quadro 13 - Descrição do Perfil 2 de solo, com seus respectivos horizontes e características.

PERFIL 2	HORIZONTE	PROF.	COR	TEXTURA	TRANSIÇÃO	OBSERVAÇÕES
	A	0 – 20cm	bruno (7,5YR5/4)	argiloarenosa	Plana e gradual	Poucas raízes finas
	Bt1	20 – 70cm	amarelo avermelhado (5YR6/8)	argiloarenosa com cascalhos	plana e gradual	
	Bt2	70 – 150cm+	amarelo avermelhado (5YR6/8)	argiloarenosa		

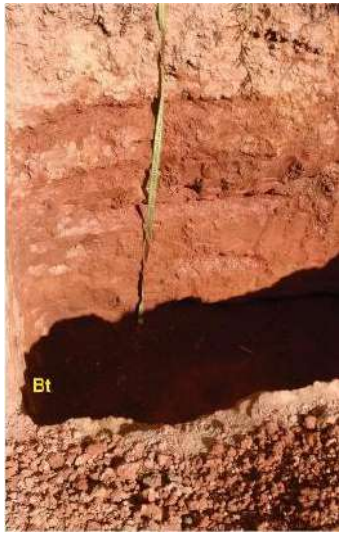
Quadro 14 - Descrição do Perfil 3 de solo, com seus respectivos horizontes e características.

PERFIL 3	HORIZONTE	PROF.	COR	TEXTURA	TRANSIÇÃO	OBSERVAÇÕES
	A	0 – 30cm	cinza avermelhado (5YR5/2)	Argiloarenosa com cascalhos e moderadamente pedregosa,	Plana e gradual	Raízes finas comuns
	Bt1	30 – 90cm	amarelo avermelhado (5YR7/6)	argiloarenosa com cascalhos	plana e gradual	
	Bt2	90 – 150cm+	vermelho claro (2,5YR6/8)	argiloarenosa		

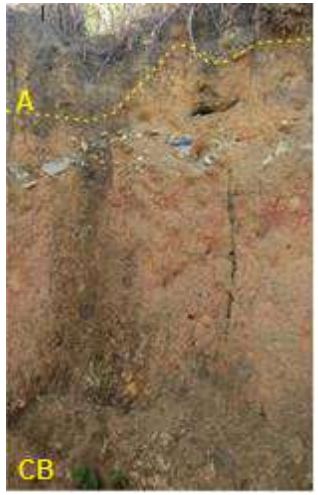
Quadro 15 - Descrição do Perfil 4 de solo, com seus respectivos horizontes e características.

PERFIL 4	HORIZONTE	PROF.	COR	TEXTURA	TRANSIÇÃO	OBSERVAÇÕES
	A	0 – 30cm	cinza avermelhado (5YR5/2)	argiloarenosa com cascalhos e moderadamente pedregosa,	Plana e gradual	Raízes finas comuns
	Bt1	30–60cm	amarelo avermelhado (5YR7/6)	argiloarenosa com cascalhos e moderadamente pedregosa	plana e gradual	
	Bt2	60–50cm+	amarelo avermelhado (5YR7/8)	argiloarenosa		

Quadro 16 - Descrição do Perfil 5 de solo, com seus respectivos horizontes e características.

PERFIL 5	HORIZONTE	PROF.	COR	TEXTURA	TRANSIÇÃO	OBSERVAÇÕES
	A	0 – 30cm	bruno avermelhado claro (5YR6/3)	franco argilosoarenosa	irregular e gradual	Muitas raízes finas
	Ec	30 – 170cm	amarelo avermelhado (5YR7/6)	franco argilosoarenosa com cascalhos, moderadamente pedregosa e presença de nódulo de óxido de ferro;	plana e gradual	
	Bt	170–330cm+	vermelho claro (10YR6/6)	argiloarenosa		

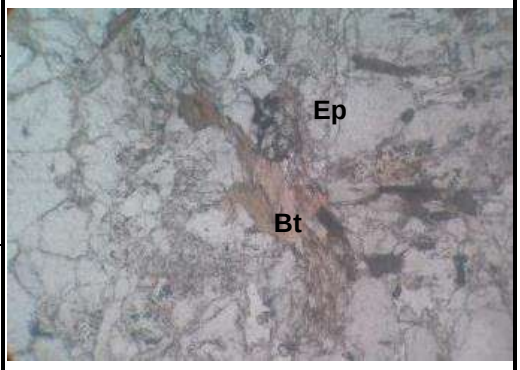
Quadro 17 - Descrição do Perfil 6 de solo, com seus respectivos horizontes e características.

PERFIL 6	HORIZONTE	PROF.	COR	TEXTURA	TRANSIÇÃO	OBSERVAÇÕES
	A	0 – 15/40cm	bruno claro (7,5YR6/4)	franco argilosoarenosa	irregular e gradual	Muitas raízes finas.
	CB	40 – 170cm	amarelo avermelhado (7,5YR7/8)	franco argilosoarenosa com cascalhos e moderadamente pedregosa	plana e gradual	Observa-se feições residuais de veios de quartzo.
	C	170–340cm+	vermelho claro (2,5YR6/8)	Franco argiloarenosa com cascalhos e moderadamente pedregosa		Observa-se feições residuais de veios de quartzo.

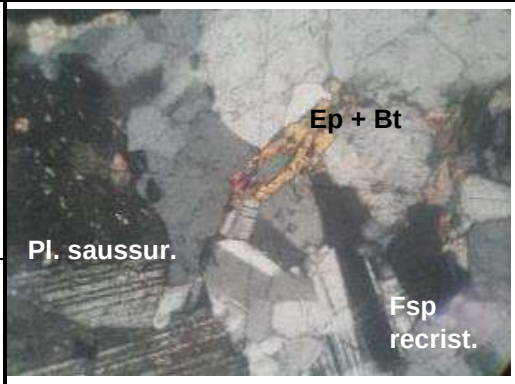
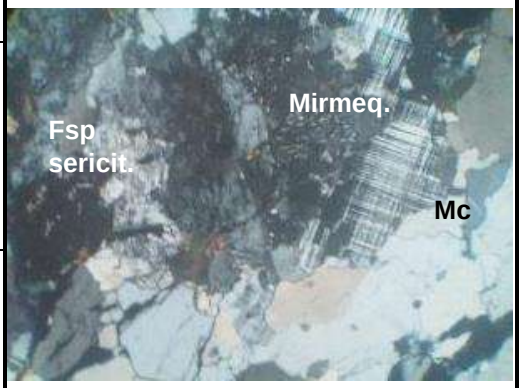
6.2 DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA DAS AMOSTRAS DE ROCHAS EM LÂMINAS DELGADAS

A descrição petrográfica das amostras encontra-se nos quadros a seguir (Quadros 18 a 21):

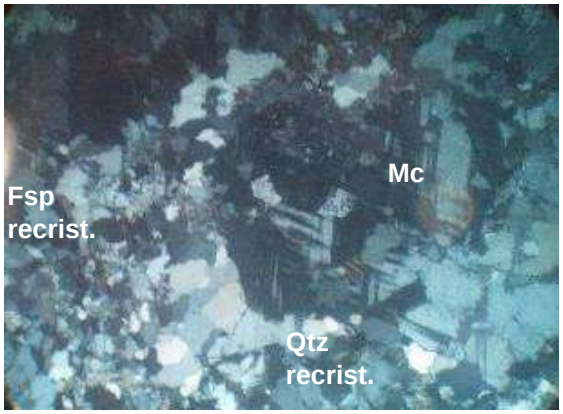
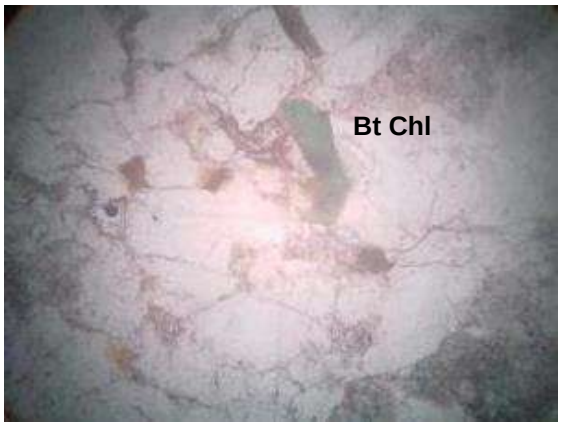
Quadro 18 - Descrição petrográfica das amostras LD5 e LD7.

AMOSTRAS: LD5 e LD7		
Descrição		
Essas rochas correspondem a monzogranitos equigranulares, leucocráticos, de textura fina. **Minerais principais:** K-feldspato, quartzo, plagioclásio e biotia. **Minerais acessórios:** epidoto, allanita, apatita e minerais opacos. Quartzo (Qtz) e feldspato (Fsp) encontram-se deformados. Essa deformação está associada possivelmente à zona de cisalhamento Pernambuco que ocorre próxima ao local, a norte da área. **OBS:** As amostras LD5 e LD7 mostraram composição e características mineralógicas semelhante, motivo pelo qual esta descrição contempla as duas amostras.		
Mineral	**Descrição**	**Fotomicrografias**
K-feldspato	Ocorre como microclina (Mc), por vezes pertitizados, anedrais a subedrais. Localmente apresenta-se como cristais recristalizados e deformados, mostrando extinção ondulante. Alguns cristais mostram bordas corroídas por mirmequitas (Mirmeq) (Foto A).	
Plagioclásio	Ocorre como cristais subédricos e anédricos. Por vezes ocorrem recristalizados e alterando para sericita e saussurita. Observa-se a formação de mirmequitas no contato destes com os K-feldspatos (Foto A).	
Quartzo	Ocorre com extinção ondulante, muitas vezes recristalizados e formando subgrãos, além de ocorrer intercrescidos com os feldspatos formando mimerquitas (Foto A).	
Biotita (Bt)	Ocorre como palhetas subédricas a anédricas, com coloração castanho amarelado a marrom escuro, por vezes alterando para epidoto (Foto B).	
Epidoto (Ep)	Ocorre como cristais primários e como produto de alteração das biotitas, subédricos a anédricos (Foto B).	
Allanita (Aln)	Ocorre como cristais subédricos, por vezes zonados a anédricos, podendo ocorrer como núcleo nos epidotos (Foto C).	
Apatita	Ocorrem subédricos a anédricos.	
Minerais opacos	Ocorrem subédricos a anédricos.	

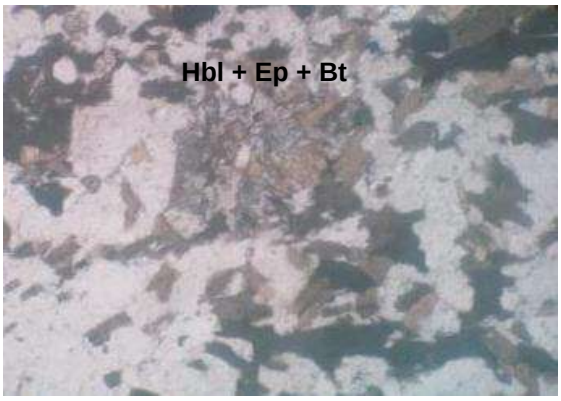
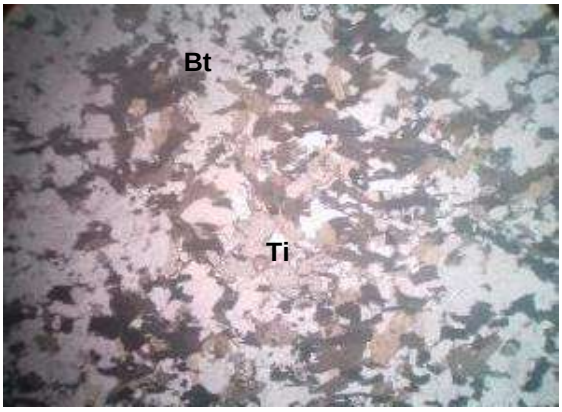
Quadro 19 - Descrição petrográfica da amostra LD8.

AMOSTRA: LD8		
Drescrição		
Microscopicamente essa rocha mostrou a mesma mineralogia e características mineralógicas das amostras LD5 e LD7, descritas no quadro anterior (Quadro 18), diferindo apena na granulometria (mais grossa) e na ocorrência da alteração da biotita para clorita, sendo classificada também como um Monzogranito. **Minerais principais:** K-feldspato, quartzo, plagioclásio e biotia. **Minerais acessórios:** epidoto, allanita, clorita, apatita e minerais opacos.		
Mineral	**Drescrição**	**Fotomicrografias**
K-feldspato	Ocorre como microclima (Mc), por vezes pertitizados, anedrais a subedrais. Localmente apresenta-se como cristais recristalizados e deformados, mostrando extinção ondulante. Alguns cristais mostram bordas corroídas por mirmequitas (Foto A).	
Plagioclásio (Pl)	Ocorre como cristais subédricos e anédricos. Por vezes ocorrem recristalizados e alterando para sericita e saussurita. Observa-se a formação de mirmequitas no contato destes com os K-feldspatos (Foto A).	
Quartzo	Ocorre com extinção ondulante, muitas vezes recristalizados e formando subgrãos, além de ocorrer intercrescidos com os feldspatos formando mimerquitas (Foto A).	
Biotita (Bt)	Ocorre como palhetas subédricas a anédricas, com coloração castanho amarelado a marrom escuro, por vezes alterando para epidoto/allanita (Foto C) e clorita.	
Epidoto (Ep)	Ocorre como cristais primários e como produto de alteração das biotitas, subédricos a anédricos (Fotos A e C).	
Allanita (Aln)	Ocorre como cristais subédricos a anédricos, por vezes zonados, podendo ocorrer como alteração da biotita (Foto C).	
Apatita	Ocorrem subédricos a anédricos.	
Minerais opacos	Ocorrem subédricos a anédricos.	
Clorita	Ocorre anédrico a subédrico, como alteração da biotita.	

Quadro 20 - Descrição petrográfica da amostra LD9.

AMOSTRA: LD9		
Drescrição		
Rocha inequigranular, granulação fina a média, correspondendo a um sienogranito. **Minerais principais:** K-feldspato, quartzo, plagioclásio e biotia. **Minerais acessórios:** muscovita, apatita e minerais opacos.		
Mineral	**Drescrição**	**Fotomicrografias**
K-feldspato	Ocorre como microclima (Mc), por vezes pertitizados; anedrais a subedrais. Observa-se cristais recristalizados e a ocorrência mirmequitas nas bordas dos cristais (Foto A).	
Plagioclásio	Ocorre em menor quantidade, como cristais subéricos e anédricos.	
Quartzo (Qtz)	Ocorre com extinção ondulante, muitas vezes recristalizados ocorrerendo ainda intercrescidos com os feldspatos formando mimerquitas (Foto A).	
Biotita (Bt)	Ocorre como palhetas subédricas a anédricas, com coloração castanho amarelado a marrom escuro, por vezes cloritizadas (Chl) (Foto B).	
Muscovita	Ocorre anédrica a subédrica, em pequena quantidade.	
Apatita	Ocorrem subédricos a anédricos.	
Minerais opacos	Ocorrem subédricos a anédricos.	

Quadro 21 - Descrição petrográfica da amostra LD11.

AMOSTRA: LD11		
Drescrição		
Rocha mesocrática, inequigranular, com granulação de fina a média, se tratando de um granitóide rico em quartzo. **Minerais principais:** Feldspato, quartzo, Anfibólio e biotia. **Minerais acessórios:** Epidoto, titânita, clorita, apatita e minerais opacos.		
Mineral	**Drescrição**	**Fotomicrografias**
K-feldspato	ocorrem anédricos, por vezes recristalizados.	 
Plagioclásio	Ocorre em menor quantidade, como cristais subéricos e anédricos.	
Quartzo	Ocorre com extinção ondulante, muitas vezes recristalizados.	
Biotita (Bt)	Ocorre como palhetas subédricas a anédricas, com coloração castanho amarelado a marrom escuro, por vezes esverdeada, cloritizadas, sendo também alteração de anfibólio.	
Anfibólio	Ocorre anédrico a subédrico como hornblenda (Hbl). Sua coloração varia de marrom a verde, alterando para biotita, clorita e epidoto (Foto A)	
Epidoto (Ep)	Ocorre como cristais anedrais a subedrais, associados aos anfibólios e as biotita, sendo alteração deles.	
Titanita (Ti)	Ocorre como cristais anédricos a subédricos (Foto B).	
Apatita	Ocorre subédrica, tanto em seções basais como longitudinais.	
Minerais opacos	Ocorrem subédricos a anédricos.	

Os aspectos petrográficos gerais indicam que as rochas encontradas na região se caracterizam como monzogranitos equigranulares de granulação fina a grossa a sienogranitos. A assembléia mineral geral das rochas da área é composta de K-feldspato, plagioclásio, quartzo, hornblenda, biotita, como principais constituintes, bem como alanita, titanita, epidoto, clorita e minerais opacos como constituintes menores, sendo estes minerais primários, as fontes de uma possível contaminação geogênica.

6.3. DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

A difratometria de Raio-X é uma técnica analítica de análise mineralógica, proporcionando a identificação dos minerais contidos na amostra através da caracterização de sua estrutura cristalina.

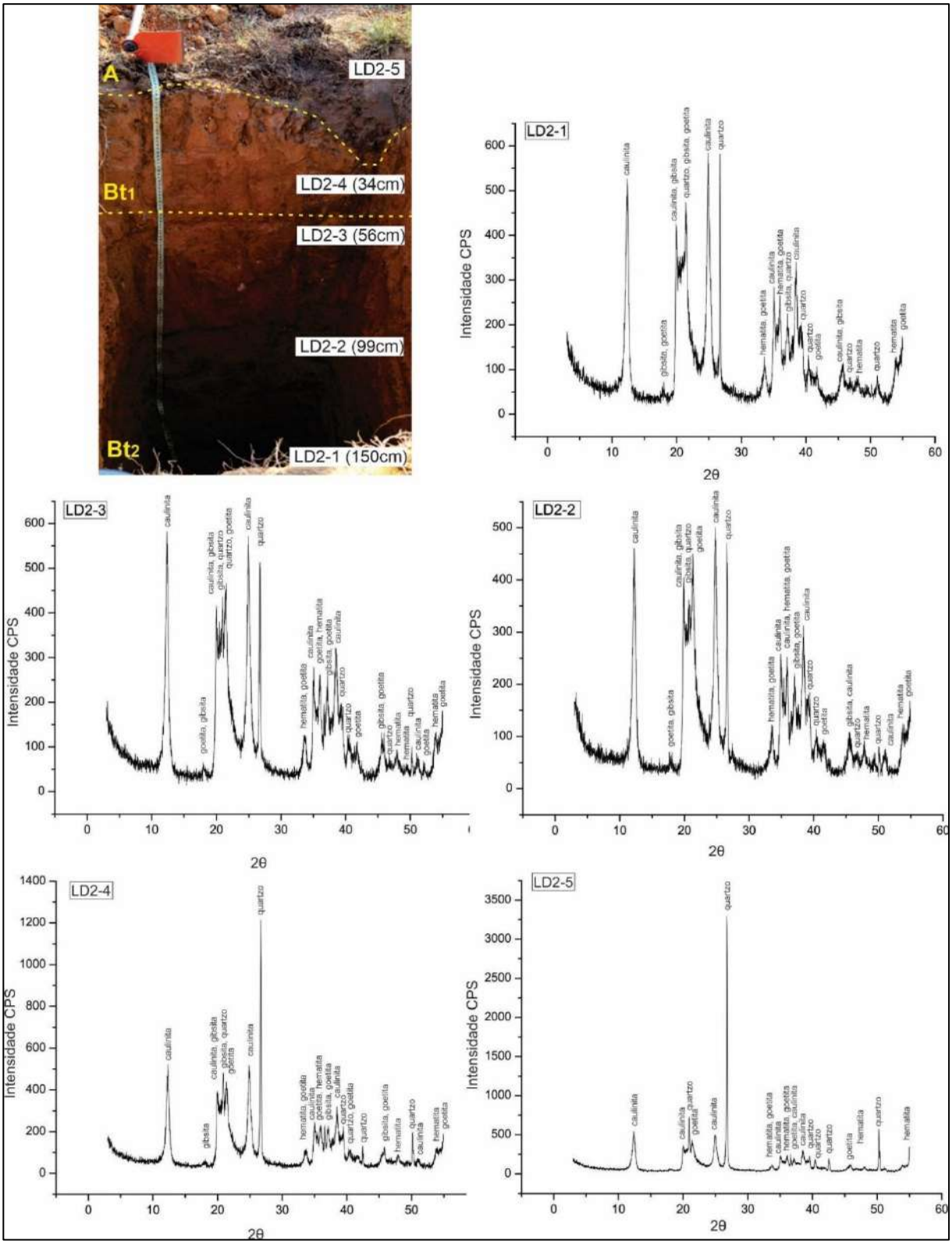
Devido às limitações relacionadas a quantidade de amostras que poderiam ser analisadas no laboratório, foram realizadas análises de difratometria de Raio -X em apenas 4 perfis: Perfil 1 (Figura 8), Perfil 2 (Figura 9), Perfil 3 (Figura 10) e Perfil 4 (Figura 11). Para cada perfil, foram analisadas 5 amostras. A escolha desses perfis para serem analisados se deu basicamente devido às suas proximidades com os pontos com histórico de concentrações anômalas dos elementos estudados.

Os perfis com seus respectivos difratogramas encontram-se nas páginas a seguir.

Perfil 1

Os difratogramas deste perfil indicam a presença de caulinita, hematita, goetita, gibbsita e quartzo. O horizonte A (LD2-5) não apresentou presença de gibbsita.

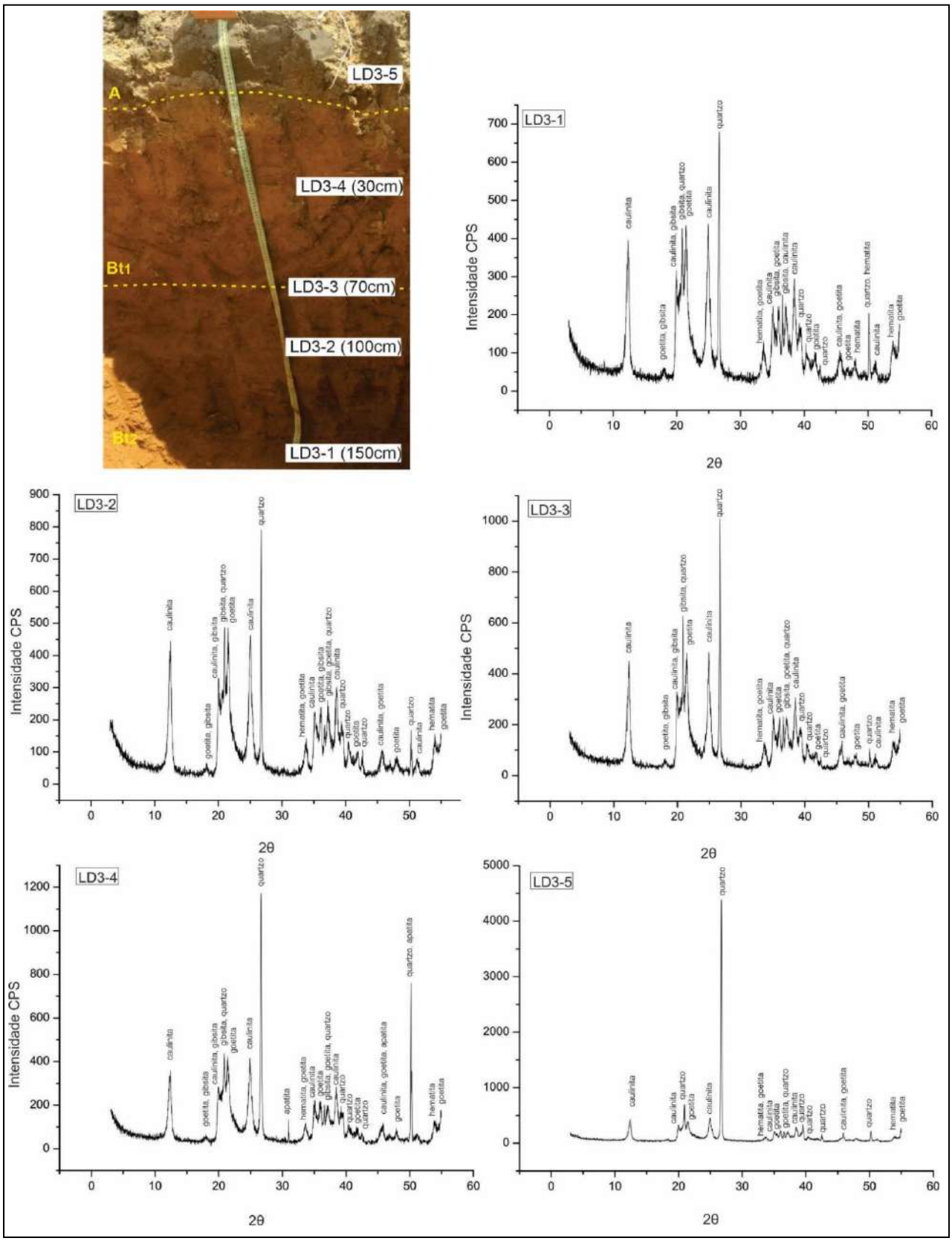
Figura 8 - Difratogramas do perfil 1 com foto indicando o local de coleta das amostras.



Perfil 2

Os difratogramas deste perfil indicam a presença de caulinita, hematita, goetita, gibbsita, quartzo e apatita em algumas amostras. O Horizonte A (LD3-5) não apresentou presença de gibbsita.

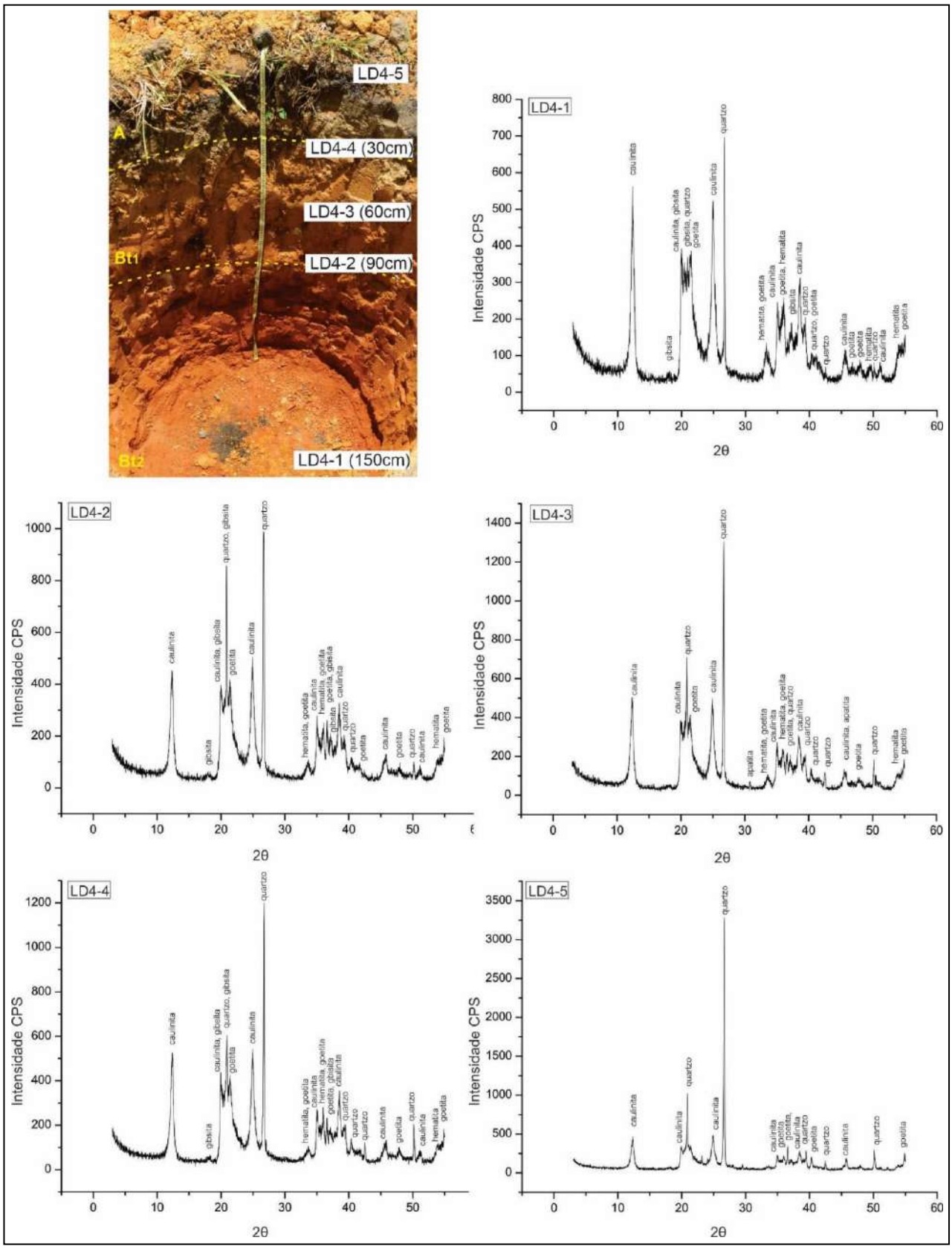
Figura 9 - Difratogramas do perfil 2 com foto indicando o local de coleta das amostras.



Perfil 3

Os difratogramas deste perfil indicam a presença de caulinita, hematita, goetita, gibbsita, quartzo e apatita em algumas amostras. O Horizonte A (LD4-5) não apresentou presença de gibbsita.

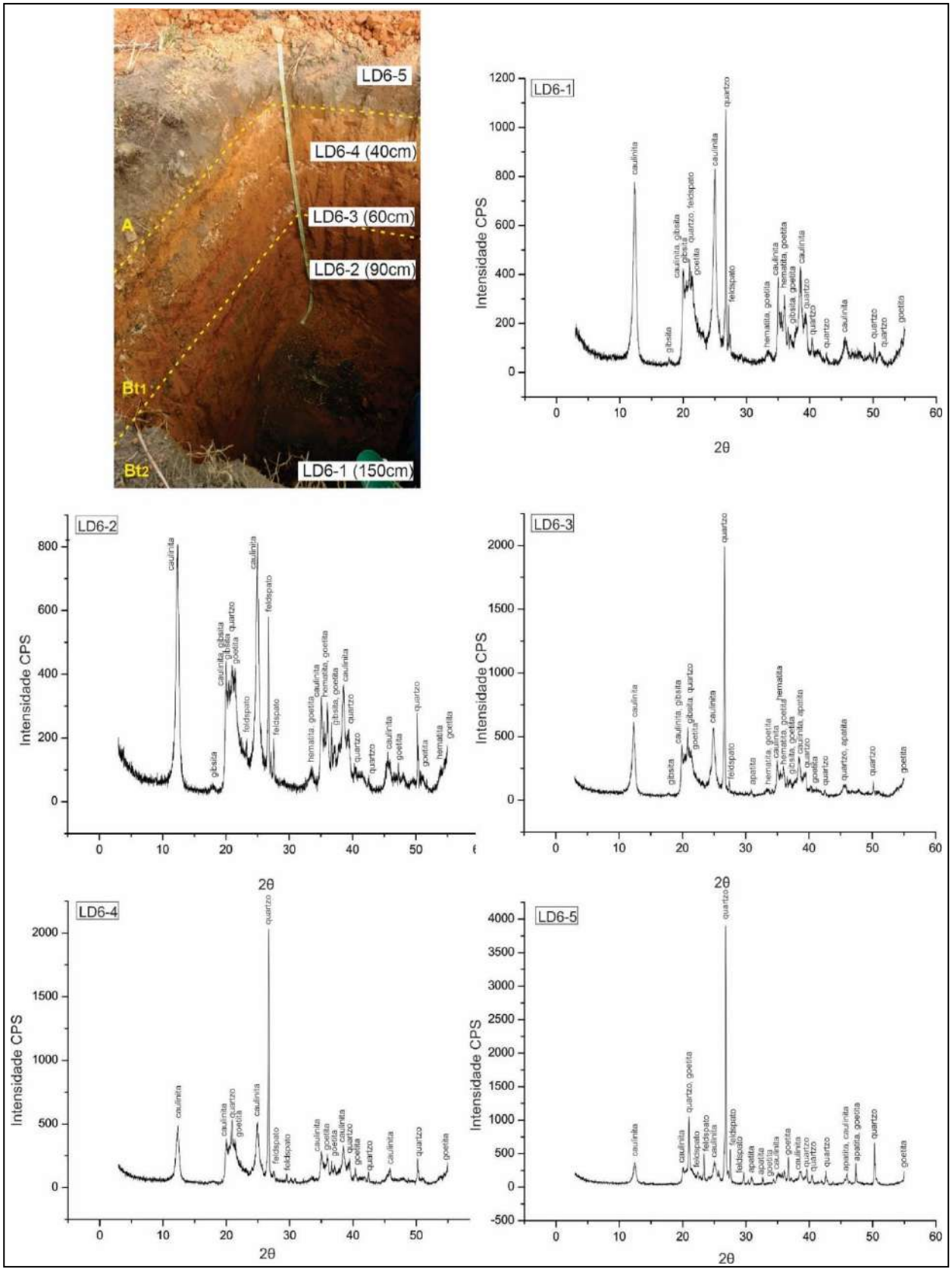
Figura 10 - Difratogramas do perfil 3 com foto indicando o local de coleta das amostras.



Perfil 4

Os difratogramas deste perfil indicam a presença de caulinita, hematita, goetita, gibbsita, quartzo, feldspato e apatita. A gibbsita só começou a aparecer na transição entre Bt1 e Bt2.

Figura 11 - Difratogramas do perfil 4 com foto indicando o local de coleta das amostras.



Em geral, os difratogramas das amostras estudadas mostraram razoáveis concordâncias entre si.

Observa-se que a fração fina desses solos é constituída principalmente por teores variáveis de caulinita, gibbsita, hematita, goetita e quartzo. Algumas amostras apresentaram ainda apatita e feldspato em menor quantidade. Isto indica que além dos argilominerais, os hidróxidos apresentam-se com tamanho de partícula extremamente pequenos.

O quartzo ocorre em todos as amostras analisadas. A presença dele se deve ao fato deste mineral ser mais resistentes ao intemperismo, sendo então um mineral primário.

A presença de hematita e goetita é o que confere a coloração vermelho amarelada a estes solos. A origem da hematita e goetita pode ser atribuída à alteração de minerais máficos, como piroxênios, anfibólios, óxidos e sulfetos (Buol e Weed, 1991; Sposito, 2008) devido ao intemperismo.

A caulinita é atribuída principalmente à alteração dos feldspatos e, consequentemente, à formação de argila durante a alteração do saprólito por intemperismo, bem como a formação do horizonte Bt (Buol e Weed, 1991; Kajdas et al., 2017). A presença de caulinita e goetita no perfil do solo é sugestiva como alteração do intemperismo, realizada pelo processo de hidrólise, através da monossialitização. A reação química é desencadeada com a água e converte a albita em caulinita, lixiviando os álcalis, como K, Mg e Na, nos fluidos meteóricos.

Em contrapartida, a ocorrência de minerais de gibbsita é um indicador de lixiviação mais intensa sob intemperismo intenso realizado no processo de elitização. Nos perfis analisados este mineral ocorre na parte inferior dos perfis, sendo rara sua presença na parte superior destes (horizonte A). A presença da gibbsita em solos ocorre devido ao intenso intemperismo químico com intensa lixiviação sobre rochas ricas em feldspatos ou outros minerais aluminosos em clima quente e úmido. Sendo dessa forma, um produto de alteração de rochas ricas em alumínio. De acordo com Navarro et al. (2017), este mineral ocorre comumente associado a caulinita, goetita e outros oxi-hidróxidos de Fe e Al, como observado nas amostras analisadas.

Ela indica várias condições de intemperismo, levando a um enriquecimento de Al nos perfis do solo. De acordo com Buol e Weed, 1991, a precipitação da gibbsita indica que o pH dos fluidos eram tão altos que o Al pôde ser precipitado enquanto os álcalis como K, Ca, Mg e Si foram lixiviados, resultando na dessilicação de minerais de argila (Karamalidis e Dzombak, 2010). Pequenas quantidades de Fe^{3+}, além de outros íons podem substituir o Al na estrutura da gibbsita, além de estarem presentes como impurezas.

Segundo Duchaufour (1982) a mobilização química no perfil do solo é mais efetiva na presença de minerais esmectita, matéria orgânica, bem como minerais de ferro e manganês. Apesar da ocorrência da gibbsita, ela não hospeda vestígios de metais na estrutura cristalina por não ser redox-sensível (Mosley et al., 2014). No entanto, a precipitação da gibbsita atua como um buffer de pH gerando o aumento de metais traço e óxidos em solução (Mosley et al., 2014).

A caulinita teria sua origem na alteração principalmente dos feldspatos, e, as partes dos compostos de Si-, Al- e Fe- liberada por esses silicatos, que não participaram da formação dos minerais de argila e não são lixiviados pelas chuvas, poderiam formar óxidos e hidróxidos, que também poderiam se formar durante alteração do Fe contido na biotita para minerais de argila. A caulinita é um argilomineral formado por camadas de tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas. Possuem grande área de superfície específica (que inclui tanto as superfícies externas desses minerais como as superfícies entre as camadas), além da capacidade para adsorver íons nessas superfícies, dessa forma, esses minerais possuem a capacidade de reter metais.

Em relação a gibbsita, este mineral é constituído pela união de octaedros de Al, de forma que os átomos de Al ficam na parte interna de estrutura, com uma camada de hidroxilas na parte inferior e outra na superior, onde a ligação entre as unidades cristalográficas é feita por pontes de hidrogênio (HSU, 1989). A adsorção de metais pesados pela superfície da gibbsita, assim como da hematita e goetita, é considerada específica, devido ao forte caráter covalente da ligação do cátion com o oxigênio da superfície do mineral (FONTES et al., 2001).

A adsorção dos metais traço nos oxi-hidróxidos de Fe e Al, se deve à compatibilidade dos raios iônicos, da eletronegatividade e da estrutura atômica (Sposito, 2008). A estrutura da goetita suporta a mudança catiônica de Fe por metais traço. Esse processo químico foi descrito por alguns autores, como (Loganathan et al., 1977; Schwertmann et al., 1989; Chuan et al., 1996; Cornu et al., 2005). Os metais traço são incorporados nas estruturas do grupo O e OH por ligações covalentes ou iônicas.

Então, os metais analisados neste trabalho estariam retidos nas superfícies desses minerais (caulinita, goetita, hematita e gibbsita), além estarem presentes na estrutura dos oxi-hidróxidos de Fe e Al. Suas fontes seriam os minerais primários da rocha fonte.

6.4 ANÁLISES GEOQUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLO E ROCHA

6.4.1 CONCENTRAÇÃO TOTAL DE METAIS

6.4.1.1 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)

Para as análises por EDXRF, houve a necessidade de demonstrar a qualidade do procedimento analítico para garantir a comparabilidade das análises das determinações químicas das amostras analisadas.

A qualidade dos procedimentos analíticos foi baseada na análise do material de referência certificado SRM 2709 San Joaquin Soil.

A Tabela 1, a seguir, contém os resultados da análise por EDXRF do material de referência.

A comprovação da qualidade do procedimento analítico foi baseada no fato de que todos os valores do número En estão entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme a recomendação ISO 13528 (2005).

De acordo com os dados, a qualidade do procedimento analítico foi adequada para a determinação de Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Ti, Mg, Al, Si, K, Ca e V nas amostras analisadas por EDXRF (Tabela 1).

Alguns dos elementos analisados por EDXRF de algumas amostras, como Pb, e Cu não puderam ser determinados, devido à incerteza de seus teores ter extrapolado os valores aceitáveis (para este método, a concentração mínima determinável de Pb é <19 mg/kg e de Cu é 10 mg/kg)

Nem todos os elementos de interesse deste trabalho foram possíveis de serem analisados por EDXRF, como Cr e Co, devido aos limites de detecção do método.

Tabela 1 - Resultado das análises por EDXRF do material de referência SRM 2709, mostrando que o número En apresentou valores entre -1 e 1, atestando a qualidade do procedimento analítico.

Analito	**Valor calculado**		**Valor certificado**		**Número En**
	Média	**Incerteza**	**Média**	**Incerteza**	
Mn	543	34,6	538	17	0,07
Fe	34098	145,12	35000	1100	-0,75
Ni	97	7,6	88	5	0,55
Cu	35	5,02	34	0,7	0,07
Zn	111	8,07	106	3	0,27
Ga	11	0,4	14	2,8	-0,99
Sr	235	4,5	231	2	0,43
Ti	3525	43,1	3420	240	0,39
Mg	13947	1928,47	15100	500	-0,30
Al	76679	778,3	75000	600	0,66
Si	306776	511,03	296600	2300	0,95
K	20046	118,05	20300	60	-0,39
Ca	19416	101,97	18900	500	0,48
V	106	12,27	112	5	-0,22

Os resultados das análises por EDXRF foram separados para cada perfil de solo e se encontram nas tabelas a seguir.

Tabela 2 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 1.

PERFIL 1	LD2-1		LD2-2		LD2-3		LD2-4		LD2-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	185	25	189	26	206	26	184	26	182	25
Fe	81455	434	84414	435	82783	434	75753	432	62151	427
Ni	34	5	36	6	33	5	34	6	26	5
Cu	29	9	27	9			31	9	29	9
Zn	52	7	47	7	43	7	45	7	51	8
Ga	16	1	16	1	16	1	16	1	14	1
Pb					24	9			28	10
Sr	28	5	30	5	37	5	36	5	39	5
Ti	7787	103	7966	103	8712	104	9001	104	8552	103
Mg	4217	1476	5490	1406	4293	1432	4875	1324	4219	1295
Al	161172	1870	157494	1872	160136	1874	156644	1867	140046	1839
Si	197555	11466	194392	11466	196337	11466	202405	11466	213585	11466
K	1678	598	1736	598	1868	598	2095	599	2610	599
V	247	12	263	13	304	13	306	13	282	13

Tabela 3 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 2.

PERFIL 2	LD3-1		LD3-2		LD3-3		LD3-4		LD3-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	275	27	298	27	254	27	261	27	286	25
Fe	99946	441	98888	440	94527	439	88466	436	73987	431
Ni	29	6	27	6	34	6	35	6	30	5
Cu	43	9	39	9	37	9	41	9	43	9
Zn	41	7	41	7	43	7	45	7	71	8
Ga	14	1	15	1	15	1	15	1	14	1
Pb	36	10	41	10			40	10	44	10
Sr	55	5	59	5	59	5	56	5	64	5
Ti	9298	107	9677	108	9819	107	9998	107	10938	108
Mg	4423	1522	5543	1522	4366	1662	4299	1437	4202	1399
Al	138877	1871	143214	1870	138966	1868	135365	1856	122712	1836
Si	190818	11466	191265	11466	192816	11466	197182	11466	209862	11466
K	1596	598	1664	598	1642	598	1632	598	1971	598
V	312	14	351	14	345	14	350	14	378	13

Tabela 4 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 3.

PERFIL 3	LD4-1		LD4-2		LD4-3		LD4-4		LD4-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	188	26	156	25	170	25	174	22	250	22
Fe	88964	437	74572	431	67513	429	65499	428	49861	422
Ni	21	5	22	5	27	5	30	4	19	5
Cu	35	9	26	9	29	9	ND		38	9
Zn	32	7	43	7	38	7	42	7	76	8
Ga	16	1	17	1	16	1	16	1	15	1
Pb							34	8	42	11
Sr	59	5	41	5	46	5	41	5	71	5
Ti	7631	102	8081	102	9114	104	9319	103	9637	104
Mg	4511	1512	4338	1392	5557	1349	4268	1355	4280	1143
Al	158024	1872	155985	1862	154730	1852	154436	1852	120228	1817
Si	195494	11466	199811	11466	207727	11466	203411	11465	218215	11465
K	1609	598	2271	599	2368	598	2316	598	4011	599
V	264	12	258	13	296	13	304	11	342	13

Tabela 5 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 4.

PERFIL 4	LD6-1		LD6-2		LD6-3		LD6-4		LD6-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	186	23	155	24	199	24	176	24	152	20
Fe	52561	423	58723	426	57194	425	52565	423	32799	416
Ni	40	5	29	5	24	5	20	5	18	5
Cu	27	9							23	9
Zn	65	8	48	7	44	7	39	7	38	7
Ga	16	1	16	1	16	1	15	1	14	1
Pb							35	9	31	10
Sr					19	5	30	5	75	5
Ti	4737	96	5592	97	6370	98	6810	99	6710	99
Mg	4419	1191	4325	1314	4268	1237	4190	1251	4260	998
Al	167789	1843	172557	1855	162241	1849	157159	1841	122403	1807
Si	206356	11465	208949	11465	210712	11465	219728	11466	252374	11466
K	6209	599	5163	599	6442	600	9204	600	17955	602
V	161	11	193	11	211	12	230	11	220	11

Tabelas 6 e 7 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 5.

PERFIL 5	LD10-1		LD10-2		LD10-3		LD10-4	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	129	20	103	22	107	22	148	22
Fe	43767	420	42594	420	44967	421	49519	422
Ni	29	5	32	5	31	4	20	5
Cu	40	9	47	9	39	9	41	9
Zn	36	7	31	7	34	7	32	7
Ga	16	1	17	1	16	1	17	1
Pb					24	9		
Sr	ND		ND		ND		ND	
Ti	4143	95	4577	95	4852	95	4708	96
Mg	4232	1076	4414	1088	4189	1157	5015	1076
Al	192236	1845	195506	1848	183904	1836	182945	1851
Si	213890	11465	215997	11465	209269	11465	209797	11465
K	2852	598	2999	598	2605	598	2452	598
V	101	10	129	10	127	10	122	10

PERFIL 5 (cont.)	LD10-5		LD10-6		LD10-7		LD10-8	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	139	22	152	25	211	24	172	23
Fe	50050	422	75060	432	76576	432	52157	423
Ni	26	4	32	5	19	4	19	5
Cu	36	9	40	9			28	9
Zn	24	7	31	7	30	7	29	7
Ga	16	1	15	1	15	1	14	1
Pb			33	9				
Sr	ND						19	5
Ti	4481	95	5246	98	6767	99	7324	99
Mg	4189	1229	4486	1385	4189	1549	4638	1166
Al	184880	1852	175132	1870	169560	1872	143554	1834
Si	209940	11465	203729	11466	205190	11466	222248	11466
K	2419	598	1989	598	1858	598	2171	598
V	105	10	133	11	216	11	220	11

Tabela 8 - Resultado das análises por EDXRF do Perfil 6.

PERFIL 6	LD11-1		LD11-2		LD11-3		LD11-4		LD11-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	168	23	139	25	158	24	134	24	159	23
Fe	55771	425	75304	432	74042	431	65805	428	51444	423
Ni	12	4	10	5	11	4			14	4
Cu					ND					
Zn	53	7	39	7	35	7	42	7	51	7
Ga	17	1	17	1	17	1	17	1	16	1
Pb									24	9
Sr	56	5	43	5	36	5	52	5	71	5
Ti	7229	100	10861	106	8662	102	8276	102	8409	101
Mg	4736	1220	4263	1352	4245	1433	4468	1300	4189	1234
Al	154038	1840	153530	1861	160652	1866	159655	1856	147620	1836
Si	213784	11465	205291	11466	205865	11466	209043	11466	217898	11465
K	8261	600	2638	599	2320	599	3040	599	5260	599
V	206	11	370	13	267	11	264	12	286	12

Tabela 9 - Resultado das análises por EDXRF das amostras de rochas coletadas na área de estudo.

Analito	LD4B		LD5		LD7		LD8		LD9		LD12	
	Média	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Mn	3848	75	210	20	194	20	119	17	199	18	546	26
Fe	602773	696	11384	408	16229	410	8541	407	14358	409	34571	417
Ni					4	4						
Cu	23	9	ND		ND		ND		ND		26	9
Zn			ND		38	8	ND				60	8
Ga	9	1	13	1	13	1	12	1	12	1	12	1
Sr	ND		141	5	150	5	173	5	114	5	422	6
Ti	1295	113	1763	91	2549	92	1565	90	2214	91	5009	96
Mg			4207	871	5075	915	4189	874	4845	872	8194	1247
Al	ND		85276	1782	91427	1787	89903	1776	82386	1783	68252	1790
Si	88687	11463	348914	11467	320312	11467	345892	11466	346994	11467	292740	11468
K	3600	602	44557	606	44986	607	32961	603	47163	607	41698	608
Ca	2663	928	7981	927	8969	928	7875	927	8503	928	19563	929
V	ND		44	8	67	9	22	7	49	8	163	11

6.4.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS)

Devido à alta incerteza na determinação de Pb e Cu por EDXRF de algumas amostras e devido ao fato de alguns elementos (Co e Cr) não terem sido analisados devido ao limite de detecção do método anterior, eles foram analisados por FAAS, juntamente com Zn e Ni.

Da mesma forma que as análises por EDXRF, houve a necessidade de demonstrar a qualidade do procedimento analítico que também foi baseada na análise do material de referência certificado SRM 2709 San Joaquin Soil.

A comprovação da qualidade do procedimento analítico foi baseada no fato de que todos os valores do número En estão entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme a recomendação ISO 13528 (2005).

Os resultados da análise por FAAS do material de referência, encontram-se na tabela a seguir (Tabela 10).

Como pôde ser observado na tabela 8, de acordo com os dados obtidos, infelizmente não foi possível a determinação do Pb por este método.

A qualidade do procedimento analítico foi adequada para a determinação de Ni, Cu, Zn e Cr, entretanto, assim como na análise por EDXRF, não foi adequada para a determinação Co.

Os resultados das análises por FAAS foram separados para cada perfil de solo e se encontram nas tabelas a seguir, onde os valores em vermelho indicam que devido à alta incerteza, o teor não pôde ser determinado (Tabelas 11 a 17).

Tabela 10 - Resultado das análises por FAAS do material de referência SRM 2709, mostrando que o número En apresentou valores entre -1 e 1, atestando a qualidade do procedimento analítico para todos os elementos, com exceção do Co.

Analito		**Valor calculado**		**Valor certificado**		**Número En**
		Média	**Incerteza**	**Média**	**Incerteza**	
Ni	SRM 2709 - 1	94,14	28,62	88	5	0,21
	SRM 2709 - 2	88,93	27,03			0,03
	SRM 2709 - 3	82,48	25,07			- 0,22
	SRM 2709 - 4	86,45	26,28			- 0,06
						Média: - 0,01
Cu	SRM 2709 - 1	31,24	4,67	34,6	0,7	- 0,71
	SRM 2709 - 2	30,06	4,49			- 1,00
	SRM 2709 - 3	29,68	4,44			- 1,10
	SRM 2709 - 4	32,95	4,93			- 0,33
						Média: - 0,78
Zn	SRM 2709 - 1	93	16	106	3	- 0,81
	SRM 2709 - 2	119	21			0,61
	SRM 2709 - 3	96	17			- 0,58
						Média: - 0,26
Cr	SRM 2709 - 1	131,50	26,40	130	4	0,06
	SRM 2709 - 2	131,42	26,38			0,05
	SRM 2709 - 3	120,08	24,11			- 0,41
	SRM 2709 - 4	136,99	27,50			0,25
						Média: - 0,01

Tabela 11 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 1.

PERFIL 1	**LD2-1**		**LD2-2**		**LD2-3**		**LD2-4**		**LD2-5**	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Ni	35,63	10,83	35,50	10,79	29,02	8,82	19,60	5,96	21,29	6,47
Cu	25,35	3,58	13,29	1,87	22,80	3,22	11,85	1,67	13,26	1,87
Zn	192,24	33,72	56,62	9,93	65,58	11,50	33,51	5,88	133,45	23,41
Cr	153	31	147	30	130	26	108	22	136	27

Tabela 12 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 2.

PERFIL 2	LD3-1		LD3-2		LD3-3		LD3-4		LD3-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Ni	34,53	10,50	37,09	11,27	31,13	9,46	30,62	9,31	26,39	8,02
Cu	26,43	3,73	28,09	3,96	28,84	4,07	30,80	4,34	37,31	5,26
Zn	136,73	23,98	61,94	10,86	72,24	12,67	59,98	10,52	82,48	14,47
Cr	254	51	249	50	262	53	222	45	173	35

Tabela 13 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 3.

PERFIL 3	LD4-1		LD4-2		LD4-3		LD4-4		LD4-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Ni	22,52	6,85	21,54	6,55	18,21	5,54	21,52	6,54	19,06	5,79
Cu	41,07	5,79	12,56	1,77	11,50	1,62	11,12	1,57	23,91	3,37
Zn	38,87	6,82	36,53	6,41	45,74	8,02	125,12	21,95	64,72	11,35
Cr	124	25	103	21	96	19	101	20	72	15

Tabela 14 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 4.

PERFIL 4	LD6-1		LD6-2		LD6-3		LD6-4		LD6-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Ni	28,62	8,70	17,26	5,25	37,59	11,43	13,59	4,13	4,99	1,52
Cu	20,81	2,94							10,23	1,44
Zn	99,86	17,52	41,41	7,26	65,44	11,48	113,37	19,89	32,22	5,65
Cr	53	11	59	12	67	13	84	17	57	11

Tabelas 15 e 16 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 5.

PERFIL 5	LD10-1		LD10-2		LD10-3		LD10-4	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Ni	24,94	7,58	20,31	6,17	27,94	8,49	26,65	8,10
Cu	33,07	4,66	39,61	5,59	38,11	5,37	34,24	4,83
Zn	99,86	17,52	41,41	7,26	65,44	11,48	113,37	19,89
Cr	53	11	59	12	67	13	84	17

PERFIL 5 (cont.)	LD10-5		LD10-6		LD10-7		LD10-8	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Ni	27,54	8,37	23,59	7,17	19,71	5,99	14,05	4,27
Cu	36,95	5,21	37,87	5,34	29,24	4,12	27,42	3,87
Zn	94,16	16,52	36,24	6,36	29,58	5,19	76,60	13,44
Cr	76	15	138	28	164	33	111	22

Tabela 17 - Resultado das análises por FAAS do Perfil 6.

PERFIL 6	LD11-1		LD11-2		LD11-3		LD11-4		LD11-5	
Analito	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**	**Média**	**Incert.**
Ni	18,79	5,71	7,76	2,36	16,80	5,11			10,45	3,18
Cu					12,14	1,71				
Zn	54,46	9,55	54,77	9,61	43,22	7,58	38,55	6,76	46,95	8,23
Cr	85	17	95	19	94	19	89	18	75	15

6.5 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DOS METAIS EM RELAÇÃO AOS VALORES DE REFERÊNCIA PARA SOLOS

Os teores de todos os elementos analisados foram separados e tratados para cada perfil de solo.

Cada perfil de solo foi comparado com os seguintes valores de referência:

- Valores estabelecidos para Pernambuco por Biondi (2010) para o tipo de solo que ocorre na área para aquela localidade;

- Valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 420 de 2009 e Instrução Normativa CPRH 007 de 2014, tendo sido considerado como Valor de Investigação o de uso agrícola, por ser mais restritivo.

* Vale salientar que os valores orientadores acima são determinados a partir de técnicas de extração química dos elementos do solo (digestão parcial) e deveriam ser comparados também com dados semelhantes, e não com dados que envolvessem digestão total. Entretanto, devido à falta de dados causada pela pandemia do coronavírus, não foi possível se obter os dados que representasse essa fração de elementos extraíveis do solo, tendo sido usado os dados de digestão total para tal comparação.

Biondi (2010) estabeleceu valores de referência somente para os horizontes superficiais e subsuperficiais para os diversos tipos de solos encontrados no estado de Pernambuco, então, serão utilizados para comparação com os valores propostos

por Biondi apenas os dados dos horizontes superficiais dos perfis de solo estudados, devido à semelhança de profundidade entre estes horizontes.

Em relação aos valores estabelecidos por Fadigas et al (2006) para solos Brasileiros, ele propõe 7 grupos de solos (Quadro 22), classificando esses grupos de acordo com suas quantidades de Fe, Mn, silte, argila e CTC. Segundo o autor, os solos da área desta pesquisa fariam parte do grupo 6 ou 7 (Argissolos Vermelho Amarelo). Entretanto, as concentrações de Fe e Mn dos perfis investigados nesta pesquisa não condizem com as propostas para solos destes grupos, estando muito acima dos valores propostos, provavelmente devido ao fato de terem sido análise de concentrações totais. Levando-se em conta a concentração de Fe das amostras analisadas, os solos da área fariam parte do Grupo 1, entretanto, neste grupo os teores de Mn são acima dos encontrados nos perfis analisados. Dessa forma, não foi realizada a comparação desses perfis com os valores propostos por Fadigas et. al (2006). O Quadro 23 mostra as concentrações de Fe e Mn das amostras analisadas, relacionadas às dos grupos propostos por Fadigas et al (2006), indicando de qual grupo as amostras de solos analisadas poderiam fazer parte dependendo da concentração de Fe ou Mn.

A análise comparativa de cada perfil de solo em relação aos Valores de Referência propostos por Biondi (2010) para Pernambuco, pela Resolução CONAMA nº 420 de 2009 e Instrução Normativa CPRH nº 007 de 2014, encontram-se nas páginas a seguir. Vale salientar, que apesar da Resolução

Quadro 22 - Caracterização dos grupos de solos brasileiros.

Grupo	**Nº Casos[1]**	**Variáveis de solo**									
		CTC		**Silte**		**Argila**		**Fe**		**Mn**	
		$cmol_c\ kg^{-1}$		**$g\ kg^{-1}$**						**$mg\ kg^{-1}$**	
		m[2]	**s[3]**	**m**	**s**	**m**	**s**	**m**	**s**	**m**	**s**
1	44	8,8	±4,4	195	±63	456	±128	72,7	±34,4	522,3	±213,4
2	32	17,1	±6,1	264	±120	468	±208	20,9	±6,4	305,2	±283,2
3	54	5,7	±2,1	98	±35	575	±173	40,2	±15,3	93,7	±64,6
4	43	7,0	±2,5	157	±70	259	±94	22.3	±7,9	219	±174,1
5	29	5,3	±2,2	132	±47	154	±81	9,2	±4,2	76,4	±36,8
6	17	2,7	±0,5	74	±13	305	±44	14,6	±3,8	40,7	±10,3
7	37	4,5	±2,2	47	±24	139	±68	6,5	±3,8	43,6	±35,7

[1] Número de amostras consideradas nos Calculos; [2] Média aritmética; [3] Desvio Padrão

Fonte: Fadigas et al (2006).

Quadro 23 - Relação entre as concentrações de Fe e Mn das amostras de solo analisadas e as concentrações destes mesmos elementos de cada grupo proposto por Fadigas et. Al (2006).

Amostra			FADIGAS ET AL, 2006													
			Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3		Grupo 4		Grupo 5		Grupo 6		Grupo 7	
	mg/kg															
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
			72.700 ± 34.400	522,3 ± 213,4	20.900 ± 6.400	305,2 ± 283,2	40.200 ± 15.300	93,7 ± 64,6	22.300 ± 7.900	219 ± 174,1	9.200 ± 4.200	76,4 ± 36,8	14.600 ± 3.800	40,7 ± 10,3	6.500 ± 3.800	43,6 ± 35,7
LD2-1	81.455	185	X			X				X						
LD2-2	84.414	189	X			X				X						
LD2-3	82.783	206	X			X				X						
LD2-4	75.753	184	X			X				X						
LD2-5	62.151	182	X			X				X						
LD3-1	99.946	275	X			X				X						
LD3-2	98.888	298	X			X				X						
LD3-3	94.527	254	X			X				X						
LD3-4	88.466	261	X			X				X						
LD3-5	73.987	286	X			X				X						
LD4-1	88.964	188	X			X				X						
LD4-2	74.572	156	X			X				X						
LD4-3	67.513	170	X			X				X						
LD4-4	65.499	174	X			X				X						
LD4-5	49.861	250	X			X				X						
LD6-1	52.561	186	X			X				X						
LD6-2	58.723	155	X			X				X						
LD6-3	57.194	199	X			X				X						
LD6-4	52.565	176	X			X				X						
LD6-5	32.799	152	X			X				X						
LD10-1	43.767	129	X			X				X						
LD10-2	42.594	103	X			X				X						
LD10-3	44.967	107	X			X				X						
LD10-4	49.519	148	X			X				X						
LD10-5	50.050	139	X			X				X						
LD10-6	75.060	152	X			X				X						
LD10-7	76.576	211	X			X				X						
LD10-8	52.157	172	X			X				X						
LD11-1	55.771	168	X			X				X						
LD11-2	75.304	139	X			X				X						
LD11-3	74.042	158	X			X				X						
LD11-4	65.805	134	X			X				X						
LD11-5	51.444	159	X			X				X						

Fonte: Fadigas et al, 2006 (adaptado).

Perfil 1

Tabela 18 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 1 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009.
OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção.
VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação.

Elemento	Perfil 1					Biondi (2010)	IN CPRH nº 007/2014	CONAMA nº 420/2009	
	LD2-1	LD2-2	LD2-3	LD2-4	LD2-5	VR subsup.	VR	VP	VI
Al	161.172	157.494	160.136	156.644	140.046		n.e.	n.e.	n.e
Cu	29	27	alta incerteza	31	29	2,18	**5**	60	200
Fe	81.455	84.414	82.783	75.753	62.151	14.820	n.e.	n.e.	n.e.
Ga	16	16	16	16	14		n.e.	n.e.	n.e.
K	1.678	1.736	1.868	2.095	2.610		n.e.	n.e.	n.e.
Mg	4.217	5.490	4.293	4.875	4.219		n.e.	n.e.	n.e.
Mn	185	189	206	184	182	10,25	n.e.	n.e.	n.e.
Ni	34	36	33	34	26	0,63	**9**	**30**	70
Pb	alta incerteza	alta incerteza	24	alta incerteza	28	10,16	**13**	72	180
Sr	28	30	37	36	39		n.e.	n.e.	n.e.
Ti	7.787	7.966	8.712	9.001	8.552		n.e.	n.e.	n.e.
V	247	263	304	306	282		**24**	n.e.	n.e.
Zn	52	47	43	45	51	9,58	**35**	300	450
Cr	153	147	130	108	136	21,73	**35**	**75**	**150**

Em relação aos valores estabelecidos por Biondi (2010), observa-se que os teores de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn encontram-se acima dos valores de referência. Níquel é o elemento que se encontra mais acima, sendo 41,27 vezes maior que o valor estabelecido, seguido por manganês (17,75 x), cobre (13,3 x), cromo (6,26 x), zinco (5,32 x), Ferro (4,2 x) e Pb (2,75 x) (Tabela 18).

Em relação à Resolução CONAMA 420/2009, para todas as amostras analisadas deste perfil, elementos como Cu, Ni, Pb, V e Zn apresentaram valores superiores aos valores de referência estabelecidos para Pernambuco pela Instrução normativa CPRH 007/2014 (IN CPRH) (Tabela 18).

Níquel teve um aumento de 2,88 a 4 vezes superior ao estabelecido pela IN CPRH e juntamente com o cromo, foram os únicos elementos que ultrapassaram o valor de prevenção (VP) estabelecido pela Resolução CONAMA, sendo 1,1 a 1,2 vezes maior que o VP estabelecido, com exceção da amostra LD2-5, que corresponde ao nível orgânico deste perfil de solo. Já o cromo, esteve bem acima dos valores estabelecidos pela IN CPRH (3,08 a 4,37 vezes) e pelo VP determinado pela CONAMA (1,44 a 2,04), estando no nível orgânico acima inclusive do valor de investigação (VI) estabelecido por esta Resolução.

Zinco teve um aumento de 1,23 a 1,48 vezes, chumbo de 1,85 a 2,15 vezes, cobre de 5,4 a 6,2 vezes e vanádio de 10,3 a 12,75 vezes o estabelecido como referência pela IN CPRH.

Perfil 2

Tabela 19 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 2 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009.
OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção.
VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação.

Elemento	Perfil 2					Biondi (2010)	IN CPRH nº 007/2014	CONAMA nº 420/2009	
	LD3-1	LD3-2	LD3-3	LD3-4	LD3-5	VR subsup.	VR	VP	VI
Al	138.877	143.214	138.966	135.365	122.712		n.e.	n.e.	n.e
Cu	43	39	37	41	43	2,18	**5**	60	200
Fe	99.946	98.888	94.527	88.466	73.987	14.820	n.e.	n.e.	n.e.
Ga	14	15	15	15	14		n.e.	n.e.	n.e.
K	1.596	1.664	1.642	1632	1971		n.e.	n.e.	n.e.
Mg	4.423	5.543	4.366	4.299	4.202		n.e.	n.e.	n.e.
Mn	275	298	254	261	286	10,25	n.e.	n.e.	n.e.
Ni	29	27	34	35	30	0,63	**9**	**30**	70
Pb	36	41	alta incerteza	40	44	10,16	**13**	72	180
Sr	55	59	59	56	64		n.e.	n.e.	n.e.
Ti	9.298	9.677	9.819	9.998	10.938		n.e.	n.e.	n.e.
V	312	351	345	350	378		**24**	n.e.	n.e.
Zn	41	41	43	45	71	9,58	**35**	300	450
Cr	254	249	262	222	173	21,73	**35**	**75**	**150**

Em relação aos valores estabelecidos para Pernambuco por Biondi (2010) (Tabela 19), observa-se que os teores de Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Cr e Zn encontram-se acima dos valores de referência.

Níquel é o elemento que se encontra mais acima, sendo 47,62 vezes maior que o valor estabelecido, seguido por manganês (27,9 x), cobre (19,72 x), cromo (7,96 x), zinco (7,41 x) Ferro (4,99 x) e chumbo (4,33 x).

Em relação a Resolução CONAMA 420/2009, assim como o perfil 1, para todas as amostras analisadas deste perfil, elementos como Cu, Cr, Ni, Pb, V e Zn apresentaram valores superiores aos valores de referência estabelecidos para Pernambuco pela Instrução normativa CPRH 007/2014 (Tabela 19).

Níquel teve um aumento de 3 a 3,88 vezes superior ao estabelecido pela IN CPRH e apresentou 3 valores iguais ou acima dos estabelecidos para prevenção (VP) pela Resolução CONAMA, sendo até 1,16 vezes maior que o VP estabelecido.

Zinco teve um aumento de 1,17 a 2,02 x, chumbo de 2,77 a 3,38 x, cobre de 7,8 a 8,6 x e vanádio de 13 a 15,75 x o estabelecido como referência pela Instrução normativa CPRH 007/2014.

Cromo foi o único elemento que ocorreu com valores acima dos valores de investigação (VI) estabelecidos pela Resolução CONAMA em todos os níveis do perfil, com valores até 75% acima do estabelecido.

Perfil 3

Tabela 20 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 3 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009.
OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção.
VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação.

Elemento	Perfil 3					Biondi (2010)	IN CPRH nº 007/2014	CONAMA nº 420/2009	
	LD4-1	LD4-2	LD4-3	LD4-4	LD4-5	VR subsup.	VR	VP	VI
Al	158.024	155.985	154.730	154.436	120.228		n.e.	n.e.	n.e
Cu	35	26	29	ND	38	2,18	**5**	60	200
Fe	88.964	74.572	67.513	65.499	49.861	14.820	n.e.	n.e.	n.e.
Ga	16	17	16	16	15		n.e.	n.e.	n.e.
K	1.609	2.271	2.368	2316	4011		n.e.	n.e.	n.e.
Mg	4.511	4.338	5.557	4.268	4.280		n.e.	n.e.	n.e.
Mn	188	156	170	174	250	10,25	n.e.	n.e.	n.e.
Ni	21	22	27	30	19	0,63	**9**	**30**	70
Pb	alta incerteza	alta incerteza	alta incerteza	34	42	10,16	**13**	72	180
Sr	59	41	46	41	71		n.e.	n.e.	n.e.
Ti	7.631	8.081	9.114	9.319	9.637		n.e.	n.e.	n.e.
V	264	258	296	304	342		**24**	n.e.	n.e.
Zn	32	43	38	42	76	9,58	**35**	300	450
Cr	124	103	96	101	72	21,73	**35**	**75**	150

Em relação aos valores estabelecidos para Pernambuco por Biondi (2010) (Tabela 20), observa-se que os teores de Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn encontram-se acima dos valores de referência. Níquel é o elemento que se encontra mais acima, sendo 30,16 vezes maior que o valor estabelecido, seguido por manganês (24,51 x), cobre (17,43 x), zinco (7,93 x) Ferro (4,99 x), chumbo (3,36 x) e cromo (3,31 x).

Em relação a Resolução CONAMA 420/2009, para todas as amostras analisadas deste perfil, elementos como Cu, Ni, Pb, V, Cr e Zn apresentaram valores superiores aos valores de referência estabelecidos para Pernabuco pela Instrução normativa CPRH 007/2014 (Tabela 20).

Níquel teve um aumento de 2,11 a 3,33 vezes superior ao estabelecido pela IN CPRH e foi o único elemento que apresentou um valor iguais ao estabelecido para prevenção (VP) pela Resolução CONAMA.

Zinco teve um aumento de 1,08 a 2,17 x, chumbo de 2,61 a 3,23 x, cobre de 5,2 a 7,6 x e vanádio de 10,75 a 14,25 x o estabelecido como referência pela Instrução normativa CPRH 007/2014.

Cromo esteve cima dos valores estabelecidos pela CPRH em todo os níveis do perfil (de 2 a 3,54 vezes) e com exceção do nível orgânico, todos os outros apresentaram valores superiores aos estabelecidos pela Resolução CONAMA (1,28 a 1,65 vezes).

Perfil 4

Tabela 21 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 4 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009.
OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção.
VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação.

Elemento	Perfil 4					Biondi (2010)	IN CPRH nº 007/2014	CONAMA nº 420/2009	
	LD6-1	LD6-2	LD6-3	LD6-4	LD6-5	VR subsup.	VR	VP	VI
Al	167.789	172.557	162.241	157.159	122.403		n.e.	n.e.	n.e
Cu	27	alta incerteza	alta incerteza	19	23	2,18	**5**	60	200
Fe	52.561	58.723	57.194	52.565	32.799	14.820	n.e.	n.e.	n.e.
Ga	16	16	16	15	14		n.e.	n.e.	n.e.
K	6.209	5.163	6.442	9204	17955		n.e.	n.e.	n.e.
Mg	4.419	4.325	4.268	4.190	4.260		n.e.	n.e.	n.e.
Mn	186	155	199	176	152	10,25	n.e.	n.e.	n.e.
Ni	40	29	24	20	18	0,63	**9**	**30**	70
Pb	alta incerteza	alta incerteza	8	35	31	10,16	**13**	72	180
Sr	alta incerteza	alta incerteza	19	30	75		n.e.	n.e.	n.e.
Ti	4.737	5.592	6.370	6.810	6.710		n.e.	n.e.	n.e.
V	161	193	211	230	220		**24**	n.e.	n.e.
Zn	65	48	44	39	38	9,58	**35**	300	450
Cr	53	59	67	84	57	21,73	**35**	**75**	150

Quando se compara os valores deste perfil com os valores estabelecidos para Pernambuco por Biondi (2010) (Tabela 21), observa-se que as concentrações de Cu, Fe, Mn, Cr, Ni, Pb e Zn encontram-se acima dos valores de referência. Níquel é o

elemento que se encontra mais acima, sendo 28,57 vezes maior que o valor estabelecido, seguido por manganês (14,83 x), cobre (10,55 x), zinco (3,96 x), ferro (2,21 x) e chumbo (3,05 x) e cromo (2,62 x).

Em relação a Resolução CONAMA 420/2009, Cu, Cr, Ni, Pb, V e Zn apresentaram valores superiores aos valores de referência estabelecidos para Pernambuco pela Instrução normativa CPRH 007/2014 (Tabela 21).

Em todas as amostras o valor de Níquel ficou acima do valor de referência, e em uma, relativa ao nível mais profundo, o valor foi acima do valor de prevenção (VP), sendo 1,33 vezes maior. As outras amostras apresentaram aumento de 2,11 a 3,33 vezes superior ao estabelecido para valor de referência pela IN CPRH.

Zinco teve um aumento de 1,08 a 1,85 x, chumbo de 2,38 a 2,69 x, cobre de 3,8 a 5,4 x e vanádio de 6,7 a 9,58 x o estabelecido como referência pela Instrução normativa CPRH 007/2014.

Cromo esteve acima dos valores de referência proposto pela CPRH em todos os níveis (até 2,4 vezes) e em apenas 1 esteve 12% acima do valor de prevenção estabelecido pela CONAMA.

Perfil 5

Tabela 22 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 5 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009.
OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção.
VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação.

Elemento	Perfil 5				Biondi (2010)	IN CPRH nº 007/2014	CONAMA nº 420/2009	
	LD10-1	LD10-2	LD10-3	LD10-4	VR subsup.	VR	VP	VI
Al	192.236	195.506	183.904	182.945		n.e.	n.e.	n.e
Cu	40	47	39	41	2,18	5	60	200
Fe	43.767	42.594	44.967	49.519	14.820	n.e.	n.e.	n.e.
Ga	16	17	16	17		n.e.	n.e.	n.e.
K	2.852	2.999	2.605	2452		n.e.	n.e.	n.e.
Mg	4.232	4.414	4.189	5.015		n.e.	n.e.	n.e.
Mn	129	103	107	148	10,25	n.e.	n.e.	n.e.
Ni	29	32	31	20	0,63	9	30	70
Pb	alta incerteza	alta incerteza	24	alta incerteza	10,16	13	72	180
Sr	ND	ND	ND	ND		n.e.	n.e.	n.e.
Ti	4.143	4.577	4.852	4.708		n.e.	n.e.	n.e.
V	101	129	127	122		24	n.e.	n.e.
Zn	36	31	34	32	9,58	35	300	450
Cr	153	54	66	73	21,73	35	75	150

Elemento	Perfil 5 (continuação)				Biondi (2010)	IN CPRH nº 007/2014	CONAMA nº 420/2009	
	LD10-5	LD10-6	LD10-7	LD10-8	VR subsup.	VR	VP	VI
Al	184.880	175.132	169.560	143.554		n.e.	n.e.	n.e
Cu	36	40	alta incerteza	28	2,18	5	60	200
Fe	50.050	75.060	76.576	52.157	14.820	n.e.	n.e.	n.e.
Ga	16	15	15	14		n.e.	n.e.	n.e.
K	2.419	1.989	1.858	2171		n.e.	n.e.	n.e.
Mg	4.189	4.486	4.189	4.638		n.e.	n.e.	n.e.
Mn	139	152	211	172	10,25	n.e.	n.e.	n.e.
Ni	26	32	19	19	0,63	9	30	70
Pb	alta incerteza	33	alta incerteza	alta incerteza	10,16	13	72	180
Sr	ND	880	175132	169560		n.e.	n.e.	n.e.
Ti	4.481	5.246	6.767	7.324		n.e.	n.e.	n.e.
V	105	133	216	220		24	n.e.	n.e.
Zn	24	31	30	29	9,58	35	300	450
Cr	76	138	164	111	21,73	35	75	150

Para este perfil, comparações com os valores estabelecidos para Pernambuco por Biondi (2010) (Tabela 22), mostram que os teores de Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn encontram-se acima dos valores de referência. Níquel é o elemento que se encontra mais acima, sendo 30,16 vezes maior que o valor estabelecido, seguido por manganês (16,78 x), cobre (12,84 x), cromo (5,11 x), ferro (3,52 x) e zinco (3,08 x).

Comparando os teores das amostras analisadas com a Resolução CONAMA 420/2009, Cu, Ni, Pb, Cr, V e Zn apresentaram valores superiores aos valores de referência estabelecidos para Pernambuco pela Instrução normativa CPRH 007/2014 (Tabelas 22)

Todas as amostras de níquel apresentaram valores acima dos valores de referência estabelecidos pela Instrução normativa CPRH 007/2014. Em três amostras o valor de níquel ficou acima do valor de prevenção (VP), sendo 1,03 a 1,06 vezes maior que este valor. Em relação ao valor de referência, as amostras apresentaram aumento de 2,11 a 3,55 vezes superior ao estabelecido.

Apenas uma amostra de zinco, referente ao nível mais profundo do perfil, teve seu valor superior ao valor de referência, sendo 1,03 vezes superior. Chumbo apresentou aumento de 1,84 a 2,54 x, cobre de 5,6 a 9,4 x e vanádio de 4,2 a 9,16 x o estabelecido como referência pela Instrução normativa CPRH 007/2014.

Cromo esteve até 4,68 vezes acima dos valores de referência estabelecidos pela CPRH, estando em todos os níveis acima deste. Dos 8 níveis investigados deste perfil, 6 níveis apresentaram teores até 2,18 vezes acima dos valores de prevenção (VP) e 3 até 9% acima do valor de investigação (VI) estabelecido pela CONAMA.

Perfil 6

Tabela 23 - Comparação dos valores estabelecidos para as amostras do perfil 3 com os propostos Biondi (2010) para Pernambuco, pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 e pela Resolução CONAMA 420/2009.
OBS: Os valores em vermelho indicam aqueles que são iguais ou acima dos valores de referência e os valores em azul indicam aqueles acima do Valor de Prevenção.
VR: Valor de Referência; VP: Valor de Prevenção; VI: Valor de Investigação.

Elemento	Perfil 6					Biondi (2010)	IN CPRH nº 007/2014	CONAMA nº 420/2009	
	LD11-1	LD11-2	LD11-3	LD11-4	LD11-5	VR subsup.	VR	VP	VI
Al	154.038	153.530	160.652	159.655	147.620		n.e.	n.e.	n.e
Cu	alta incerteza	alta incerteza	ND	alta incerteza	alta incerteza	2,18	5	60	200
Fe	55.771	75.304	74.042	65.805	51.444	14.820	n.e.	n.e.	n.e.
Ga	17	17	17	17	16		n.e.	n.e.	n.e.
K	8.261	2.638	2.320	3040	5260		n.e.	n.e.	n.e.
Mg	4.736	4.263	4.245	4.468	4.189		n.e.	n.e.	n.e.
Mn	168	139	158	134	159	10,25	n.e.	n.e.	n.e.
Ni	12	10	11	alta incerteza	14	0,63	**9**	30	70
Pb	alta incerteza	alta incerteza	alta incerteza	alta incerteza	24	10,16	**13**	72	180
Sr	56	43	36	52	71		n.e.	n.e.	n.e.
Ti	7.229	10.861	8.662	8.276	8.409		n.e.	n.e.	n.e.
V	206	370	267	264	286		**24**	n.e.	n.e.
Zn	53	39	35	42	51	9,58	**35**	300	450
Cr	85	95	94	89	75	21,73	**35**	**75**	150

Comparando os valores dos elementos encontrados nas amostras deste perfil com os valores estabelecidos para Pernambuco por Biondi (2010) (Tabela 22), observa-se que os teores de Fe, Mn, Ni, Cr, Pb e Zn encontram-se acima dos valores de referência. Assim como nos demais perfis, níquel é o elemento que se encontra mais acima, sendo 22,22 vezes maior que o valor estabelecido, seguido por manganês (15,52 x), zinco (5,32 x), ferro (3,47 x), cromo (3,45 x) e chumbo (2,36 x).

Em relação a Resolução CONAMA 420/2009, Ni, Pb, Cr, V e Zn apresentaram valores superiores aos valores de referência estabelecidos para Pernambuco pela Instrução normativa CPRH 007/2014 (Tabela 22).

Todas as amostras de níquel apresentaram valores acima dos valores de referência estabelecidos pela Instrução normativa 007/2014, com um aumento em relação a este valor de 1,11 a 1,55 vezes. Uma amostra teve o teor de zinco semelhante ao estabelecido como valor de referência, as demais apresentaram valor superior em 1,2 a 1,51 vezes. A única amostra de chumbo que pôde ter seu teor avaliado, apresentou aumento de 1,84 vezes o valor de referência. Vanádio apresentou aumento de 8,58 a 15,41 vezes o estabelecido como referência pela Instrução normativa CPRH 007/2014.

Em relação ao cromo, assim como em todos os perfis, todos os níveis analisados deste perfil apresentaram teores acima dos estabelecidos pela IN CPRH, além disso, todos apresentaram teores acima do valor de prevenção indicado pela Resolução CONAMA.

Em relação à comparação dos metais analisados até o momento com os valores de referência para Argissolos Vermelho-Amarelo de Pernambuco encontrados na área de estudo propostos por Biondi (2010), observa-se que Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn ocorreram acima dos valores propostos como referência nos 6 perfis de solo. As concentrações dos elementos analisados até o momento, seguiram a seguinte ordem decrescente, equivalente a observada por Biondi nos solos de referência de Pernambuco: Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni.

A presença de Cr e Ni em concentrações acima dos Valores de Referência estabelecidos pela Resolução COMANA 420/2009, poderia estar ligada a presença de minerais opacos, além de biotita, hornblenda, etc, nas rochas da área, já que eles costumam ocorrer como elementos acessórios na composição desses minerais.

A ocorrência do Zn em minerais primários é observada em inclusões em silicatos, substituição isomórfica por Mg e Fe em olivinas, piroxênios, anfibólios e micas, e por Ca, K ou Na em feldspatos (SPOSITO, 1989). O Zn é um dos metais mais móveis, do ponto de vista geoquímico, e sua remoção do solo é atenuada pela adsorção em minerais de argila, óxidos hidratados e matéria orgânica (VAN RAIJ, 1991).

Os Perfis 2 e 3 apresentaram concentrações de Zn mais elevadas no horizonte superficial, o que indicaria possível origem antropogênica. Segundo KABATA PENDIAS & PENDIAS (1992), devido à poluição, os solos são enriquecidos de metais pesados, principalmente no horizonte superficial. Como possíveis fontes antropogênicas de contaminação do solo por Zn, comumente tem-se as indústrias metalúrgicas, o lodo de esgoto e práticas agrícolas. No local em que os perfis foram coletados, a possibilidade de contaminação antropogênica possível seria o uso de produtos agrícolas, já que a área fora historicamente utilizada para o plantio de cana-de-açúcar. Entretanto, durante o licenciamento ambiental feito para esta área de estudo, houve a avaliação da existência ou não de pesticidas orgânicos nos solos da região, sendo constatada a não existência de tais produtos na área, o que poderia sugerir uma outra fonte de contaminação. Entretanto, ainda que não tenha sido encontrado resquícios de produtos agrícolas, não se pode descartar a possibilidade de que o teor elevado de alguns metais sejam consequência das formas de uso da terra somado às características litológicas da área, principalmente devido ao tempo de permanência dos elementos adsorvidos nas argilas. Zahily, H. F. (2017), no estudo da comparação dos níveis de metais pesados e do uso de cobertura do solo em Pernambuco, determinou que as maiores concentrações de Al, Ni, Pb e Zn foram encontradas em solo usados para o cultivo de cana-de-açucar na Zona da Mata.

Já os teores de Pb que ocorreram acima dos valores de referência, seriam possivelmente devido à presença de Pb na composição de feldspatos, biotitas, anfibólios e óxidos na rocha fonte. Segundo DAVIES (1990), o Pb pode substituir o K em silicatos, devido à semelhança entre raios iônicos. Além disso, devido as semelhanças entre suas características geoquímicas e às dos grupos de metais alcalino-terrosos divalentes, além de substituir o K, o Pb ainda pode substituir o Ba, Sr e até o Ca em minerais, segundo PIERANGELI (1999).

Apesar do V ter ocorrido bem acima do valor de referência em todos os perfis, a Resolução CONAMA não estabelece valores orientadores de prevenção e investigação para este elemento.

O V, sendo de origem natural, estaria presente nos minerais primários e secundários substituindo o Fe e o Al. Outras fontes do V, porém, de origem antrópica, seria a partir de fluxo de resíduos de processos industriais, fertilizantes de fósforo e deposição atmosférica, inclusive devido a queima de combustíveis (áreas de fluxo intenso de automóveis, refinarias de petróleo, etc.). Todos os 6 perfis de solo

analisados nesse estudo apresentaram concentrações de V diminuindo com o aumento da profundidade, o que seria sugestivo de que os teores de V encontrados no estudo seriam de origem antrópica. A concentração das amostras superficiais dos perfis variou de 220mg/Kg a 378mg/Kg, sendo consideravelmente mais elevadas quando comparadas às concentrações encontradas nas amostras de rochas da área (22 – 67mg/Kg), com exceção da amostra de rocha LD12 que apresentou um teor de 163mg/Kg de V e que estava localizada na rodovia, bastante alterada, onde existe uma maior densidade de tráfego, o que corrobora com a hipótese de que os teores mais elevados de V teriam origem antrópica, possivelmente devido a queima de combustíveis fósseis.

De forma geral, de acordo com a Resolução CONAMA n°420/09, os solos destes perfis são classificados como Classe 3: Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI, o que requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento constante da qualidade do solo e da água subterrânea na área. Apenas o perfil 3 foi classificado como solo Classe 2: Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VR e menor ou igual ao VP.

Em relação aos dados pré-existentes, relativos às análises realizadas durante o licenciamento ambiental, constatou-se que as concentrações dos metais encontradas neste estudo foram consideravelmente menos elevadas que os dados anteriores. Levando-se em conta que as análises feitas durante o licenciamento ambiental foram realizadas de acordo com o proposto pela Resolução CONAMA nº 420/2009, onde a análise ocorreu após por digestão ácida parcial das amostras (USEPA 3051), enquanto as deste estudo foram realizadas por EDXRF, onde ocorre a análise total do metal na amostra, sem dissolução ou lixiviação, além de FAAS por digestão total utilizando inclusive HF (ácido fluorídrico), é possível que essa diferença tenha ocorrido por contaminação das amostras durante o licenciamento ambiental, seja durante o momento da coleta, do tratamento e preparo das amostras, ou durante a análise em laboratório.

6.6 AVALIAÇÃO DAS ASSOCIAÇÕES GEOQUÍMICAS, MINERAIS E FONTES DE CONTAMINAÇÃO NA ÁREA ESTUDADA

Foi realizada a matriz de correlação para os elementos analisados nos perfis de solo e rochas coletadas na área de estudo. Os teores de Pb, Ca e Cu não foram incluídos na matriz, devido à grande parte dos dados ter dado uma alta incerteza.

A partir da análise dessa matriz (Tabela 24), observa-se uma forte correlação entre Cr-Fe, e correlação moderada entre Cr-Mn, indicando que o Cr estaria hospedado nas fases de óxidos-hidróxidos de Fe-Mn. Essa correlação do Cr com o Fe e o Mn pode ser observada na Figura 12, onde é possível observar uma clara correlação geoquímica entre o cromo e manganês e entre cromo e ferro.

A correlação negativa observada entre Fe-Si, indica que o Fe estaria hospedado principalmente nos óxi-hidróxidos.

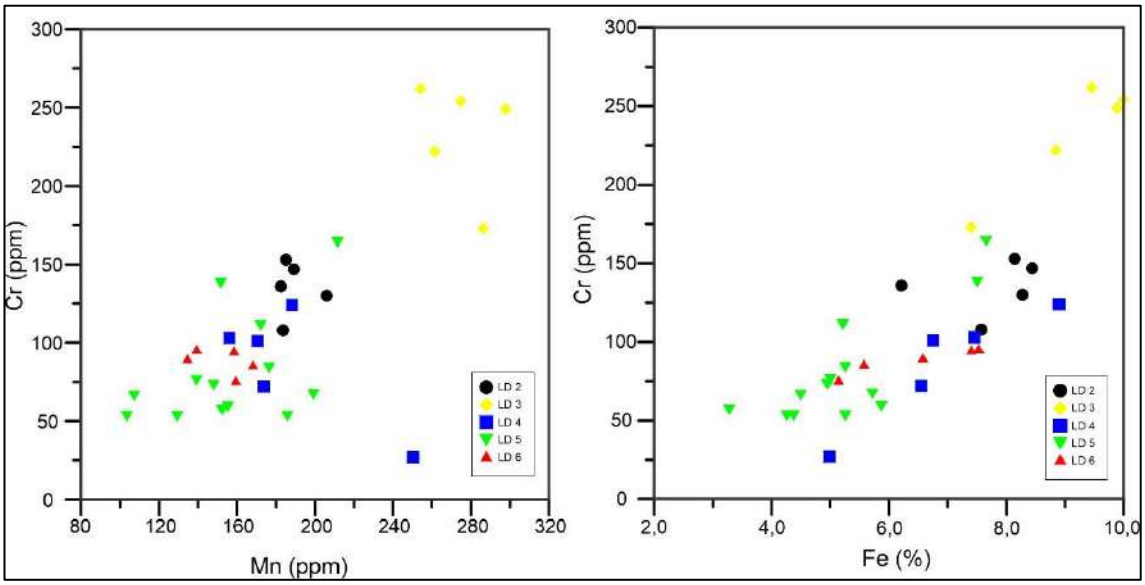
A correlação positiva existente entre Si-K, estaria ligada a composição da rocha, rica em feldspatos potássicos.

Observa-se uma forte correlação positiva entre V-Ti e moderada positiva entre V-Mn. Observa-se ainda uma forte correlação negativa entre V-Al e negativa moderada entre Al-Mn.

Tabela 24 - Matriz de correlação dos elementos analisados para os perfis de solo e rochas da área de estudo. Os teores de Pb, Ca e Cu não foram incluídos na matriz, devido a grande parte dos dados ter dado uma alta incerteza.

	Mn	Fe	Zn	Ga	Sr	Ti	Mg	Al	Si	K	V	Cr	Ni
Mn	**1,0**												
Fe	0,6	**1,0**											
Zn	0,2	0,2	**1,0**										
Ga	-0,6	-0,2	-0,2	**1,0**									
Sr	0,3	0,0	-0,1	-0,1	**1,0**								
Ti	0,6	0,6	0,1	-0,3	0,5	**1,0**							
Mg	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	**1,0**						
Al	-0,7	-0,3	0,0	0,6	-0,5	-0,8	0,0	**1,0**					
Si	-0,4	-0,8	-0,2	-0,2	0,2	-0,3	-0,3	-0,1	**1,0**				
K	-0,2	-0,6	-0,1	-0,1	0,2	-0,2	-0,2	-0,2	0,8	**1,0**			
V	0,7	0,6	0,0	-0,3	0,5	1,0	0,1	-0,8	-0,3	-0,2	**1,0**		
Cr	0,7	0,9	0,3	-0,5	0,1	0,5	0,2	-0,4	-0,6	-0,4	0,5	**1,0**	
Ni	0,4	0,5	0,4	-0,1	-0,2	-0,1	0,3	0,2	-0,7	-0,4	0,0	0,5	**1,0**
Legenda:		Correlação positiva forte			Correlação positiva moderada			Correlação negativa forte			Correlação negativa moderada		

Figura 12 - Gráficos de dispersão indicando a correlação entre os metais traço Cr-Mn e Cr-Fe.



Observando os gráficos de dispersão vertical ao longo de cada perfil de solo (Figuras 13-18), observa-se que, de forma geral, em todos os perfis a concentração de Al e Fe aumenta com a profundidade.

Em relação a concentração de Ni, no geral, observa-se um aumento de sua concentração com a profundidade em todos os perfis.

Cr apresenta-se no geral com concentrações maiores com a profundidade, com exceção do Perfil 5.

Em relação ao Zn, nos Perfis 2 e 3 (Figuras 14 e 15), a concentração de Zn diminui com a profundidade, sendo bem maior no horizonte superficial (A). Apesar dos perfis 1 e 6 apresentar um aumento de Zn com a profundidade, o horizonte superficial (A) também possui uma concentração maior. O aumento do teor de Zn no horizonte superficial e sua diminuição em relação a profundidade nos Perfis 2 e 3, sugerem contaminação de origem antropogênica.

Em todos os perfis, observa-se uma diminuição da concentração de V com o aumento da profundidade, sugerindo que os teores anômalos deste elemento teriam origem antropogênica.

Apesar de não se ter dados de Cu para todas as amostras de todos os perfis, devido à alta incerteza dos dados obtidos, os Perfis 1 e 3 parecem indicar uma pequena diminuição de sua concentração com a profundidade, enquanto no Perfil 2 as concentrações de Cu diminuem e voltam a aumentar com a profundidade.

Em relação ao Pb, são necessários mais dados de suas concentrações para se verificar seu comportamento ao longo dos perfis de solo, pois assim como o Cu, muitos dados apresentaram alta incerteza, entretanto, as concentrações encontradas parecem indicar uma concentração de Pb maior no horizonte superficial, o que poderia sugerir que os teores anômalos de Pb teriam origem antropogênica.

Figura 13 - Gráficos de distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 1.

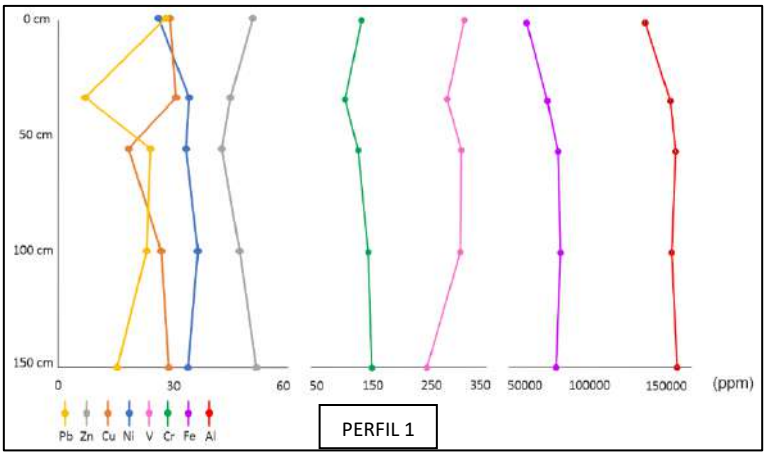


Figura 14 - Gráficos de distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 2.

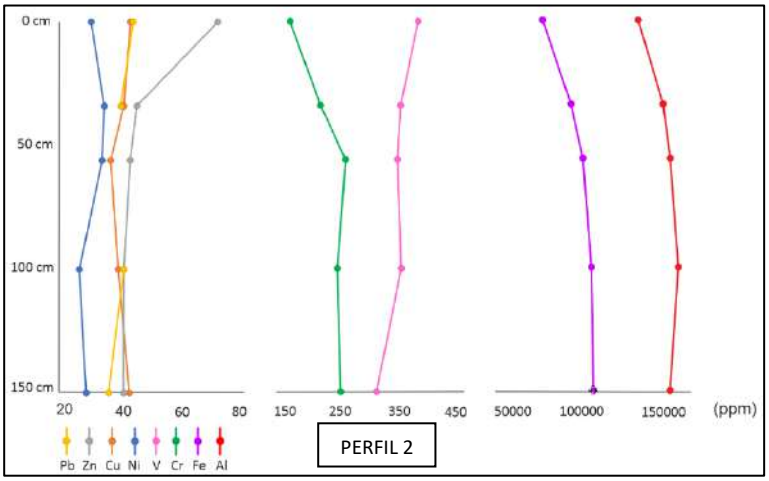


Figura 15 - Gráficos de distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 3.

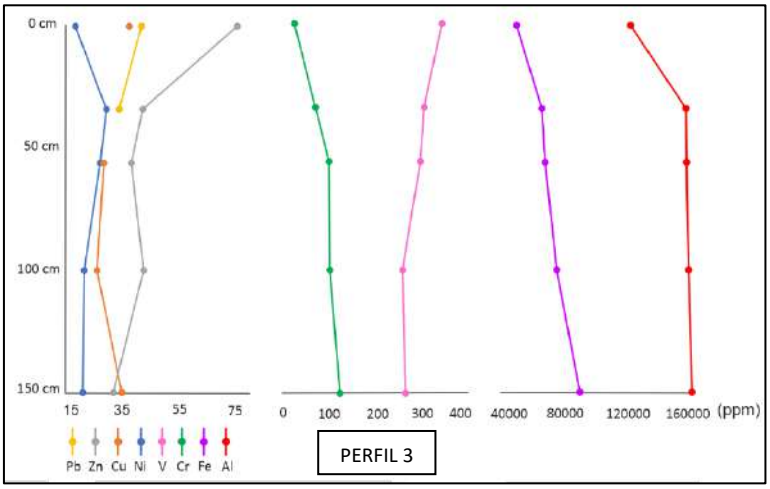


Figura 16 - Gráficos de distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 4.

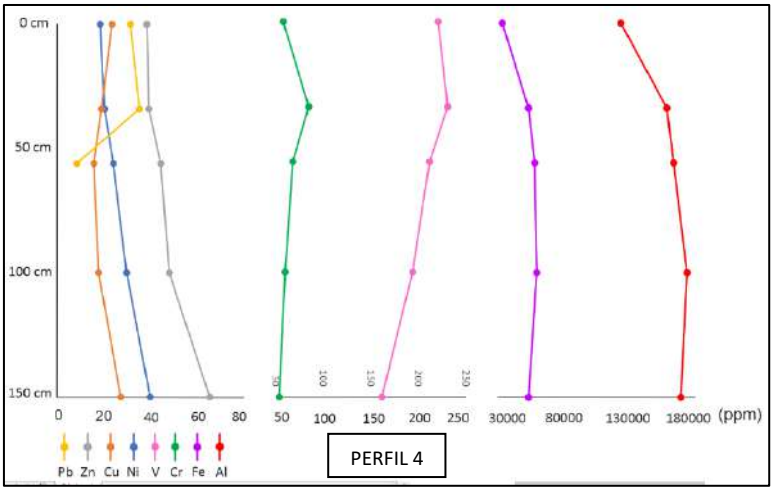
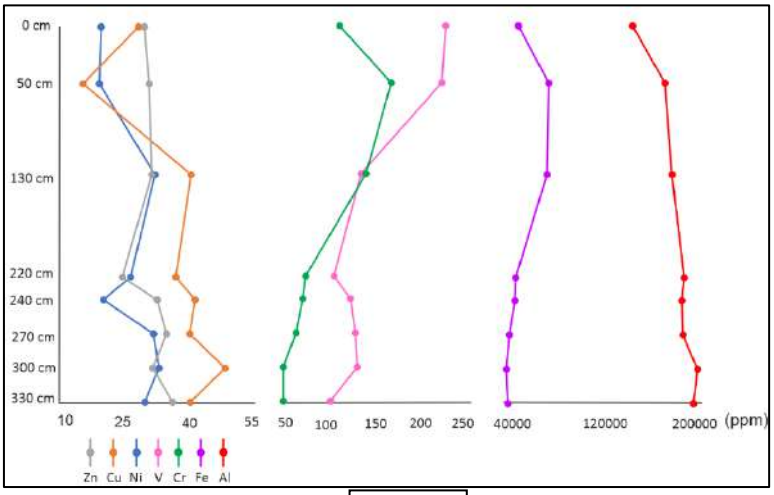
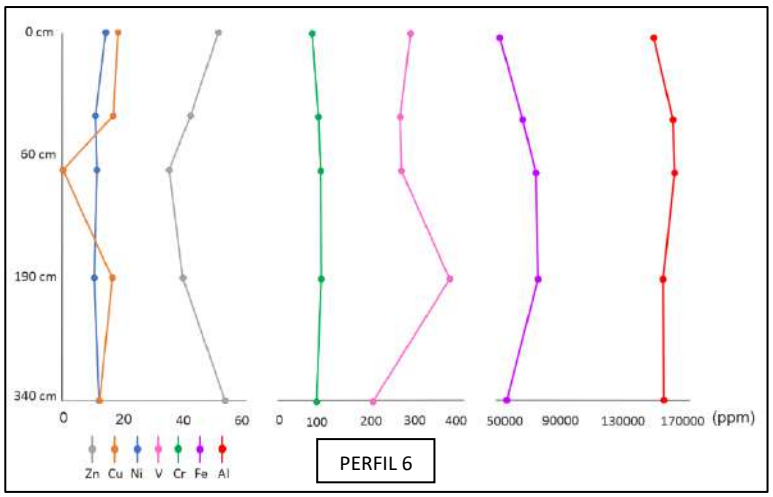


Figura 17 - Gráficos de distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 5.



PERFIL 5

Figura 18 - Gráficos de distribuição vertical das concentrações (mg/kg) de Cr, Ni, V, Cu, Pb, Zn, Al e Fe para o solo do Perfil 6.

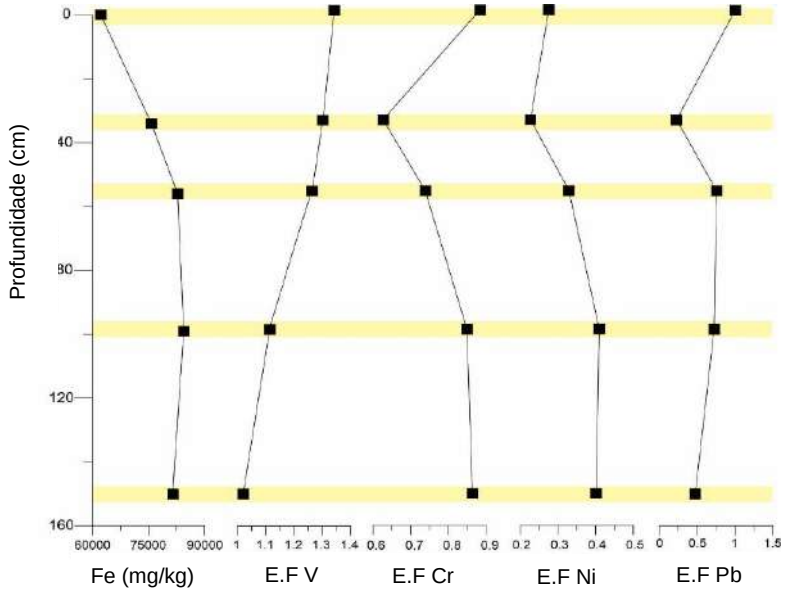


Para determinação do fator de enriquecimento (EF) dos metais traço, suas concentrações foram normalizadas para os valores dos Folhelhos Australianos Pós Arqueanos (PAAS - Post-Archean Australian Shale), considerado a média da composição da rocha crustal (Taylor et al., 1981).

Em relação ao fator de enriquecimento, para o perfil 1, observa-se que os metais traço (Cr e Pb) indicam um padrão claro e correlacionado nos perfis estudados (Figura 19).

Em contrapartida, apenas o vanádio indica valores superiores a 1, portanto é enriquecido em relação ao padrão PAAS (Post-Archean Australian Shale - Folhelhos Australianos Pós Arqueanos). Apenas o vanádio não apresenta um padrão semelhante ao do ferro, levando a sugerir que esse metal traço não se hospedou nos oxi-hidróxidos de ferro, mas provavelmente em uma fase mineral contendo Mn. Isso é evidenciado também na matriz de correlação (Tabela 24), onde se observou que o V possui correlação positiva com o Mn. Além disso, o padrão de dispersão vertical do V nos perfis de solo, sugerem contribuição antropogênica para os teores anômalos deste metal.

Figura 19 - Perfis geoquímicos de enriquecimento no Perfil 1, indicando um padrão semelhante entre Fe e Cr, Ni e Pb no perfil. Além disso, também demonstram um enriquecimento de V em relação ao PAAS.



O enriquecimento desses metais observado nos perfis de solo, foi desencadeado pelo intemperismo químico de minerais primários e máficos como piroxênios, biotitas, óxidos, sulfetos, existentes nos leitos rochosos, que foram remobilizados por fluidos meteóricos nos perfis de solo, sendo transformados em fases minerais secundárias devido ao intemperismo químico da área.

Valores relativamente elevados identificados de Fe e Al nos solos da área são suportados pela ocorrência de caulinita, gibbsita, hematita e goetita, que fazem parte da assembléia mineral desses solos. Como dito anteriormente, esses minerais seriam produtos de intemperismo dos minerais primários das rochas encontradas na área. A identificação de minerais contendo Al e Fe como feldspatos alcalinos e plagioclásios, biotita, anfibólio, epidoto e minerais opacos nas amostras analisadas microscopicamente das rochas da área confirma isso.

6.7 AVALIAÇÃO DOS RISCOS EM RELAÇÃO AOS VALORES DE METAIS OBTIDOS NA ÁREA DE ESTUDO

As análises realizadas em todos os perfis de solo mostraram concentrações de Ni e Cr acima dos Valores de Prevenção (VP) proposto pela Resolução CONAMA 420/2009, entretanto, apenas o Cr ultrapassou o Valor de Investigação (VI) na maioria dos perfis, sendo o VI, de acordo com a Resolução, a concentração acima da qual determinadas substâncias no solo ou na água subterrânea representariam riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Apesar da Resolução CONAMA 420/2009 não especificar os Valores Orientadores de Prevenção e Investigação para Vanádio nos cenários residenciais e agrícolas, este elemento ocorreu bem acima dos Valores de Referência estabelecidos para Pernambuco pela IN CPRH 07/2014. Entretanto, por não ocorrer acima do Valor de Investigação (VI), não representaria um risco, de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009.

Apesar de não ter sido possível a obtenção da fração biodisponível desses elementos para este estudo, a ocorrência de Cr acima do Valor de Investigação (VI) em todos os perfis sugere a possibilidade da existência de um risco associado às concentrações encontradas.

O Cr pode ocorrer como Cr trivalente (Cr^{3+}) ou hexavalente (Cr^{6+}).

Apesar de ser um mineral essencial para o homem, apenas o Cr^{3+}, o mais estável, é o que naturalmente ocorre no nosso organismo. Já o Cr^{6+}, é extremamente tóxico, sendo irritante e corrosivo para o nosso corpo, além de ter efeitos carcinogênicos.

A intoxicação por Cr pode se dar pela ingestão, inalação ou contato com a pele, e seus efeitos variam basicamente de acordo com a duração da exposição e quantidade absorvida.

A área estudada futuramente será um condomínio residencial com áreas de lazer, com presença de adultos e crianças.

Durante a fase de implantação do empreendimento, ocorrerá a presença de adultos, trabalhadores da construção civil. Neste caso, para a fase de implantação, existiria um risco de intoxicação por contato dérmico associado aos adultos trabalhadores da construção civil, que seria por um curto período de tempo, enquanto que para a fase de operação do empreendimento, existiria um maior risco associado a exposição tanto dos adultos, como das crianças por contato dérmico e ingestão que ocorreria durante um longo período, levando-se em conta que existiria a possibilidade de manuseio da terra (e ingestão acidental) por crianças durante atividades de lazer e por adultos que viessem a realizar serviços de jardinagem ou horticultura para consumo próprio.

Sabe-se que apesar de alguns elementos não estarem com teores tão elevados, situações como aumento ou diminuição de Ph, entre outras, podem fazer com que ocorra um enriquecimento de determinados elementos, assim como a liberação de fases livres, o que levaria a um maior risco.

7 CONCLUSÕES

Os perfis de solo estudados apresentam solos bem desenvolvidos em climas tropicais e úmidos.

Nas análises de difratometria de Raio-X, observou-se no geral, concordância entre os difratogramas das amostras dos perfis de solo da área. Esses solos são caracterizados por uma assembléia mineral composta por quartzo, caulinita, goetita, gibbsita, hematita. Algumas amostras apresentaram ainda apatita e feldspatos preservados em menor quantidade. Essa assembléia mineral é sugestiva de condições de intemperismo intermediárias a avançadas. Na rocha fonte observou-se ainda a presença de microclina, plagioclásio, quartzo, hornblenda, titanita além de epidoto, clorita e óxidos.

Concentrações anômalas de metais traço como Cr, Ni, Zn, V, Pb e Cu foram observadas nos perfis de solo analisados. Esses metais estariam hospedados principalmente nos minerais de oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e adsorvidos nas superfícies dos argilominerais, como caulinita e gibbsita. Além da caulinita, a superfície dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al (hematita, goetita e gibbsita) também possuem a capacidade de reter metais. Na hematita e goetita, o Fe pode ser substituído por outros metais na coordenação octaédrica na estrutura desses minerais. Logo, os metais analisados neste trabalho estariam retidos nas superfícies desses minerais (caulinita, goetita, hematita e gibbsita), além de estarem presentes na estrutura dos oxi-hidróxidos de Fe e Al. Suas fontes (geogênicas) seriam os minerais primários da rocha fonte, que foram determinados através da análise petrográfica das rochas da área.

Apesar do levantamento geoquímico realizado durante licenciamento ambiental da área ter encontrado valores de metais como Cr, Cu, Zn, Ni, Pb e Co bem acima dos valores de prevenção (VP) e inclusive dos valores de investigação (VI) propostos pela Resolução CONAMA 420/2009, até o momento, a caracterização geoquímica dos perfis de solo realizados na área não encontrou anomalias nesta mesma proporção. Entretanto, todos os perfis de solo apresentaram valores acima dos valores de referência (VR) propostos pela Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 para os metais Cu, Ni, Pb e Zn (com exceção do perfil 6 para Cu, que não teve a sua concentração

analisada) e todos os perfis, com exceção do perfil 6, apresentaram valores de Ni acima ou iguais aos valores de prevenção (VP) proposto pela Resolução CONAMA nº 420/2009. De forma geral, de acordo com a Resolução CONAMA n°420/09, os solos destes perfis seriam classificados como Classe 3.

As concentrações dos elementos analisados seguiram a seguinte ordem decrescente, equivalente a observada por outros autores nos solos de referência de Pernambuco: Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni. Esses resultados indicam que, em geral, a concentração natural de metais pesados não pode ser inferida diretamente do material de origem dos solos, visto que os processos pedogenéticos (adição, remoção, translocação e transformação) parecem ser um fator decisivo no teor desses elementos.

De acordo com os dados apresentados, pode-se concluir que as concentrações anômalas de Cr e Ni teriam origem natural (geogênicas), em decorrência da rocha fonte, sendo atribuída aos minerais primários e corpos máficos que podem ocorrer no Pluton Guarany. Já as concentrações anômalas de V e parte da de Zn teriam origem antropogênica, possivelmente ligada ao histórico de uso da terra da área, além da queima de combustíveis fósseis e material particulado proveniente das indústrias da região.

Estudos adicionais, como por exemplo a análise da biodisponibilidade dos metais da área, são necessários para que se possa identificar o verdadeiro potencial de risco que estes metais oferecem à área estudada e para que se possa fazer seu controle e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea na área.

Apesar da carência dos dados, este estudo permitiu que se identificasse a fonte da contaminação da área, assim como as fases minerais primárias que deram origem às concentrações elevadas da maior parte dos metais. Também possibilitou identificar as fases minerais que os metais se encontram hospedados no solo. Além disso, contribui para futuros estudos ambientais que possam ser desenvolvidos na região e/ou que tenham a mesma proposta de estudo.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D.C. (2001). Trace Elements in terrestrial Environments. Eds. Springer, New York, 867p.

ALLOWAY, B.J. 1990. Heavy metals in soils. Blackie and Son Ltda, New York, 332.

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

AL-SURRAYAI, T., YATEEM, A., AL-KANDARI, R., ET AL., 2009. The use of Conocarpus lancifolius trees for the remediation of oil-contaminated soils. Soil & Sediment Contam. 18 (3), 354e368.

ALVES, A. N. L.; DELLA ROSA, H. V. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. Rev. Bras. Cienc. Farm. [online]. 2003, vol.39, n.2, pp.129-139.

ATKINSON, N.R.; BAILEY, E.H.; TYE, A.T.; BREWARD, N.; YOUNG, S.D. 2011. Fractionation of lead in soil by isotopic dilution and sequential extraction. *Environmental Chemistry*, 8 (5). 493-500.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2002. Draft toxicological profile for several trace elements. U.S. Dept Health Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. 343.

ATSDR - Agency For Toxic Substances And Disease Registry. 2003. CERCLA priority list of hazardous substances. Atlanta, GA: U. S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service.

BIONDI, C. M. 2010. Teores Naturais De Metais Pesados Nos Solos De Referência Do Estado De Pernambuco. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco. 70 p.

CAMPOS, M. C. C. 2010. Atributos dos Solos e Riscos de Lixiviação de Metais Pesados em Solos Tropicais. Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais. Guarapuava – PR. 6 (3): 547-565.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005. Decisão da Diretoria n° 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 4p

CHAPMAN P. M. 2007. Determining when contamination is pollution: Weight of evidence determinations for sediments and effluents. Environment international. ISSN 0160-4120. vol. 33(4): 492-501.

CHAVES, E. V.2008. Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de manaus pelas espécies de plantas Senna multijuga, Schizolobium amazonicum E Caesalpinia echinata. Universidade Federal Do

Amazonas Pró-Reitoria De Pesquisa E Pós-Graduação Doutorado Em Biotecnologia. Manaus

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2009. Resolução no 420. 16.

COSTA, J. B.; AZEVEDO, A. L.; RICARDO, R. P. 2004. Caracterização e constituição do Solo. 7ª edição. Fundação Calouste GulbenKian. ISBN: 9789723100730. 527.

COSTA, C.N. 2005. Biodisponibilidade De Metais Pesados Em Solos Do Rio Grande Do Sul. Tese Doutorado. Programa de Pós-Graduação em ciências do Solo - UFRGS. 126.

CORDANI, V. G.; BRITO NEVES, B. B.; BRITO, B. B. The Geologic Evolution of South America During The Archean And Early Proterozoic. Revista Brasileira de Geociências, v. 12, n. 3, p. 78-88, 1982.

CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco do Estado de Pernambuco). 2013-2016. Estudo de Impacto Ambiental do Empreendimento Alphaville Pernambuco (expansão) e Complementações.

CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco do Estado de Pernambuco). 2014. Instrução Normativa nº 007 de 2014.

DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, p.177-193 1990.

EMPRESA BRASILEIRA DE PASQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. 1997. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise do solo. Brasília, 212p.

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

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Scientia Agrícola, v.58, n.3, p.627-646, jul./set, 2001.

GOMES, S. C. 2005. Diagnóstico ambiental do meio físico para gestão da bacia hidrográfica do Rio Jaboatão. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geociências – UFPE. 99

HSU, P.H. Aluminium oxides and oxydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds.) Minerals in soil environments. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America Journal, p.331-378, 1989.

KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A.B. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 550 p.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 2ed. CRC Press, Boca Raton, 1992. 365p.

KESLER, S. E. 1994. Mineral Resources, economic and the environment. Macmillan Publishing, New York, USA. 391 p.

KHAN, S., KAZI, T.G., KOLACHI, N.F., ET AL., 2011. Hazardous impact and translocation of vanadium (V) species from soil to different vegetables and grasses grown in the vicinity of thermal power plant. J. Hazard. Mater. 190 (1), 738e743.

MAO, LINGCHEN AND BAILEY, ELIZABETH H. AND CHESTER, JONATHAN AND DEAN, JOSEPH AND ANDER, E. LOUISE AND CHENERY, SIMON R. AND YOUNG, SCOTT D. 2014. Lability of Pb in soil: effects of soil properties and contaminant source. Environmental Chemistry*, 11 (6). pp. 690-701. ISSN 1448-2517*

MUNSELL. Soil Color Charts. 1975. Little Britain Road, New Windsor, NY. Navarro et al. (2017), 117.

NAVARRO, G.R.B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C.C.; LEME, T.G. 2018. Livro de Referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Hidróxidos. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Heinz Ebert”.

NAVFAC. 2000. Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities - Part 1: overview of metals bioavailability. Naval Facilities Engineering Service Center, User’s Guide UG-2041-ENV, Washington, D.C. 78.

OLIVEIRA E.P., TOTEU S.F., ARAÚJO M.N.C., CARVALHO M.C., NASCIMENTO R.S., BUENO J.C., MCNAUGHTON N., BASILICI G. 2006. Geologic correlation between the Neoproterozoic Sergipano belt (NE Brazil) and the Yaoundé schist belt (Cameroon, Africa). Journal of African Earth Sciences, 44: 470-478.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS, 1998. Elementos traço na nutrição e saúde humana. Genebra. 178.

PFALTZGRAFF, P. A. S, 1996. Sistema de informações para gestão territorial da Região Metropolitana do Recife. Jaboatão dos Guararapes: Mapa de Indicadores Geotécnicos. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Recife,

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N., SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção e dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. Pesquisa agropecuária brasileira, v. 36, p. 1077-1084, 2001

PIRES, A. C. D. 2004. Interação dos Metais Zn^{+2} E Pb^{+2} com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba, PR. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Ciência do Solo – UFPR.

ROUTHIER, P. (2000). Voyage au monde du metal, eds. Berlin, Paris.

RIBEIRO, M. A. C. 2013. Contaminação do Solo por Metais Pesados. Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias Faculdade de Engenharia – Engenharia do Ambiente. Lisboa

SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, 1996. cap. 3.2, p. 154-172.

SANTOS, E.J., 1995. O Complexo Granítico Lagoa das Pedras: Acreção e Colisão na Região de Floresta (Pernambuco) Província da Borborema. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 220p.

SANTOS, E.J., MEDEIROS, V.C., 1997. Constraints from granitic plutonism on proterozoic crustal growth of the zona transversal domain, Borborema Province, NE Brazil. In: Ferreira, V.P. & Sial, A.N. (Eds.), II Int. Symp. Gran. Assoc. Mineral., Extended. Abstract, pp. 237-239, Salvador.

SHETAYA, W. H.; MARZOUK, E. R.; MOHAMED, E. F.; ELKASSAS, M.; BAILEY, E. H.; YOUNG, S. D. 2018. Lead in Egyptian soils: Origin, reactivity and bioavailability measured by stable isotope dilution. Sci. Total Environ., 618, 460−468.

SIEGEL, F.R. 2002. Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. Springer-Verlag, Berlin. 218 p.

SILVA FILHO, A. F., GUIMARÃES, I. P., VAN SCHMUS, W. R., 2002. Crustal Evolution of the Pernambuco-Alagoas Complex, Borborema Province, NE Brazil: Nd Isotopic Data from Neoproterozoic Granitoids. Gondwana Research, V. 5, No 2, pp. 409-422.

SILVA FILHO, A. F.; GUIMARAES, I. P. ; SILVA, J. M. R. ; OSAKO, L. ; VERDE, V. V. ; COCENTINO, L. ; LIMA, D. . Caracterização Geológica e Geoquímica dos Granitóides e Ortognaisses Proterozóicos Cálcio-Alcalinos de Alto-K do Domínio Crustal Garanhuns, Terreno Pernambuco-Alagoas, e seu Significado Tectônico. In: XXI Simpósio de Geologia do Nordeste, 2005, Recife. A Geologia e a Sociedade. Recife: Núcleo Nordeste da SBG, 2005. v. Único. p. 119-123.

SOUZA, L. C. Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina / Leticia Cristina de Souza. – Lages, 2015. 147 p.

TENG, Y., YANG, J., SUN, Z., ET AL., 2011a. Environmental vanadium distribution, mobility and bioaccumulation in different land-use Districts in Panzhihua Region, SW China. Environ. Monit. Assess. 176 (1e4), 605e620.

VAN RAIJ, B. Geoquímica de micronutrientes. Em: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C.P (Eds). Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1., Jaboticabal, 1988. Anais. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991.

VAN SCHMUS, W.R., BRITO NEVES, B.B., HACKSPACHER, P.C., et al., 1995. U/Pb and Sm/Nd Geochronologic Studies of the Eastern Borborema Province, Northeastern Brazil: Inicial Conclusions. In: Journal of South American Earth Sciences, v. 8: pp. 267-288.

VECCHIA, A M D; RODRIGUES, P. C. H.; RIOS, F. J.; LADEIRA, A. C. Q. 2015. Interpretação de dados isotópicos de Pb em diferentes ambientes investigativos visando o diagnóstico de fontes geogênicas e/ou antrópicas. Geonomos, 22: 77-90.

WALRAVEN, N.; VAN GAANS, P.F.M.; VAN DER VEER, G.; VAN OS, B.J.H.; KLAVER, G.TH.; VRIEND, S.P.; MIDDELBURG, J.J.; DAVIES, G.R. 2013. Tracing diffuse anthropogenic Pb sources in rural soils by means of Pb isotope analysis. *Appl. Geochem, 37*, 242–257.

XIAO, X., MIAO, Y., GUO, Z., ET AL., 2015. Soil vanadium pollution and microbial response characteristics from stone coal smelting district. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25 (4), 1271e1278.

ZAHILY, H. F., 2017. Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes atividades antrópicas. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco.