

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE
PERNAMBUCO COM DIFERENTES ATIVIDADES
ANTRÓPICAS**

ZAHILY HERRERO FERNÁNDEZ

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior

Departamento de Energia Nuclear - UFPE

Coorientadora: Profa. Dra. Edvane Borges da Silva

Centro Acadêmico de Vitória - UFPE

Recife, PE

Julho, 2017

ZAHILY HERRERO FERNÁNDEZ

**ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM SOLOS DE
PERNAMBUCO COM DIFERENTES ATIVIDADES
ANTRÓPICAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Tecnologias Energéticas e Nucleares para
obtenção do título de Doutor em Ciências, Área
de Concentração: Dosimetria e Instrumentação.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior
Departamento de Energia Nuclear - UFPE

Coorientadora: Profa. Dra. Edvane Borges da Silva
Centro Acadêmico de Vitória - UFPE

Recife, PE

Julho, 2017

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

H565a Herrero Fernández, Zahily.
Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes atividades antrópicas. / Zahily Herrero Fernández. - Recife: O Autor, 2017.
92 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.
Coorientadora: Profa. Dra. Edvane Borges da Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2017.
Inclui referências bibliográficas.

1. Solo. 2. Metais pesados. 3. Extração sequencial. 4. Análise multivariada. 5. Poluição. I. Santos Júnior, José Araújo dos, orientador. II. Silva, Edvane Borges da, coorientadora. III. Título.

CDD 631.4 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2017-28

Análise de Metais Pesados em Solos de Pernambuco com Diferentes Atividades Antrópicas

Zahily Herrero Fernández

APROVADA EM: 31.07.2017

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Edvane Borges da Silva

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior – DEN/UFPE

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral – DEN/UFPE

Prof. Dra. Ana Paula Silveira Paim – Dept. Química Fundamental/UFPE

Prof. Dr. Ricardo Oliveira da Silva – Dept. Química Fundamental/UFPE

Prof. Dr. Everaldo Valadares de Sá Barretto Sampaio – DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

Em nome dessas pessoas, a minha sincera gratidão e a todos que contribuíram para o meu crescimento profissional.

Aos meus pais, Zoila e Ramon, principais arquitetos, não só desse trabalho, mas de toda a minha vida. Agradeço pela educação e pelos princípios a mim transmitidos, honestidade, força de vontade e coragem.

À minha irmã Geysa, que sempre confiou em mim e em todos os momentos desta longa caminhada me apoiou e incentivou a alcançar novos vãos.

Ao meu esposo Leorlen, pelos conhecimentos compartilhados, sua paciência, dedicação e amor.

Ao meu bebê Christian, por ser o bebê lindo e bomzinho de mamãe e permitir eu terminar o trabalho de tese.

Aos meus familiares (tias, tios, primas e primos), aos quais peço desculpas pela ausência. Mal necessário, cuja recompensa um dia foi alcançada.

Aos meus sogros, Marlene, Leovigildo, Felipe e Verónica por me acolher como uma filha.

A minha cunhada Marisley, minha sobrinha Melissa e meu sobrinho Marcelo, pelo carinho e pelas palavras de incentivo.

Ao meu orientador José Araújo, pela atenciosa orientação e contribuições valiosas para esta conquista. Sem a sua ajuda, sacrifício e esforço, este trabalho não teria sequer começado. Agradeço pela amizade, compreensão e confiança.

A minha coorientadora Edvane Borges, pela oportunidade de ser parte do programa e posteriormente do grupo de Radioecologia.

Aos professores Romilton, Rômulo e Ana Paula, por comporem a banca de acompanhamento contribuindo com mais esta etapa da minha formação profissional.

Aos professores Dário, Ricardo e Everaldo por suas contribuições no Seminário I, exame de Qualificação e Defesa.

A minha família do Laboratório de Análises Química do CEADEN, Diana, Nancy, Leonor, Débora, Juan, Pupo, Frías, Alfredo e Lino, por fazer de mim a profissional que sou hoje.

Aos professores do DEN, que se dispuseram a transmitir parte de seus conhecimentos.

Ao grupo Cubanos DEN, Abel, Daniel, Dayana, Jesus, Jorge, Lino, Yelina, por se mostrarem acessíveis e sempre dispostos a ajudar.

Aos colegas do grupo de Pós-Graduação de Radioecologia, por me acolher entre eles como mais uma.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da bolsa de Doutorado.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) e Financiadora de Estudos e Projetos (Finep), pela ajuda financeira.

Ao Laboratório Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN).

Ao Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) do grupo de Radioecologia do DEN, pela infraestrutura disponibilizada.

Para todos aqueles que de alguma forma contribuíram para fazer este trabalho.

A todos muito obrigada

RESUMO

A avaliação da qualidade de solos e sedimentos tropicais ainda está em discussão, com os esforços que estão sendo feitos por parte dos órgãos governamentais para estabelecer valores de referência para diferentes ecossistemas. Porém, ainda são limitados os estudos sobre metais pesados no solo do Nordeste do Brasil. Estudos sobre esses elementos são importantes para a obtenção de informações sobre suas aplicações e usos, suas fontes, bem como, seus efeitos tóxicos, pois estes geram conhecimento e compreensão para subsidiar políticas públicas de prevenção e mitigação dos efeitos negativos à qualidade de vida da população e dos seres vivos. Assim, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar os teores de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn em amostras de solo do Estado de Pernambuco sob diferentes tipos de uso de cobertura. A fim de avaliar a distribuição e mobilidade dos metais Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, foi determinada a concentração nas frações por meio da extração sequencial, baseada no protocolo proposto pela “Community Bureau of Reference” (BCR). Ao todo, foram coletadas 316 amostras em 92 pontos amostrais de Pernambuco. Na pesquisa foi usada a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia para determinação do teor total dos metais, e a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com chama para o estudo da fração disponível. A qualidade dos resultados analíticos obtidos pelos referidos métodos foi avaliada por meio da análise de Amostras de Referência Certificadas. A análise de componentes principais (PCA) foi desenvolvida para identificar possíveis fontes de poluição, com apresentação dos perfis de distribuição elementar. O Ni, Pb e Zn apresentaram teores abaixo do limite previsto na Resolução CONAMA Nº 420 de 2009. As concentrações médias para os elementos analisados foram 101.943 mg.kg⁻¹, 4.103 mg.kg⁻¹, 30.993 mg.kg⁻¹, 18.354 mg.kg⁻¹, 4.169 mg.kg⁻¹, 342 mg.kg⁻¹, 23 mg.kg⁻¹, 40 mg.kg⁻¹, 226.574 mg.kg⁻¹, 109 mg.kg⁻¹, 5.064 mg.kg⁻¹ e 72 mg.kg⁻¹ para Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn, respectivamente. Para avaliar o nível de poluição dos solos foi feita a análise multivariada combinada com o cálculo do Fator de Enriquecimento e o Índice de Poluição de Nemerow, os quais permitiram observar solos com contaminação desde mínima até muito elevada. Isto confirma sua principal fonte natural, com exceção dos solos urbanos e agrícolas, onde foram encontrados maiores níveis de poluição. Os estudos de fracionamento indicaram que os metais foram encontrados principalmente, na fração residual, indicando baixa mobilidade. O Pb apresentou-se, essencialmente, na fração associada aos óxidos de Fe e Mn. Esta avaliação fornece uma descrição inicial dos níveis de poluição apresentados pelos metais nos solos de áreas de Pernambuco, fornecendo evidências quantitativas e demonstrando a necessidade de melhorar a regulamentação das atividades agrícolas e industriais.

Palavras-chave: Solo. Metais pesados. Extração sequencial. Análise multivariada. Poluição.

ABSTRACT

The quality assessment of tropical soils and sediments is still under discussion, with efforts being made on the part of governmental agencies to establish reference values for different ecosystems. There are still few studies on heavy metals in Northeast Brazil. Studies on these elements are important to obtain information about their applications and uses, their sources, as well as their toxic effects, since they generate knowledge and understanding that subsidize actions, management, public policies with the purpose of preventing and mitigating the negative effects on the quality of life of the population and living beings. Thus, this work aimed to determine the concentration of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti and Zn in soil samples from the state of Pernambuco. In order to assess the distribution and mobility of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn, the concentration of metals in the fractions was determined by sequential extraction, based on the proposed by Community Bureau of Reference (BCR). Three hundred sixteen top soil samples were collected at 92 sample points. In the research, the technique of Energy Dispersive X-ray Fluorescence was used to determine the total metals content as well as the technique Atomic Absorption Spectrometry with flame for the study of availability. The quality of the analytical results obtained by these methods was evaluated through the analysis of Certified Reference Materials. An analysis of principal components has been developed to identify some possible sources of pollution, with presentation of elemental distribution profiles. In the case of metals Ni, Pb and Zn, where it was possible to compare the values with those present in CONAMA Resolution N° 420 of 2009, presented levels below the limit established in the Resolution. The mean concentrations for the analyzed elements were 101,943 mg.kg⁻¹, 4,103 mg.kg⁻¹, 30,993 mg.kg⁻¹, 18,354 mg.kg⁻¹, 4,169 mg.kg⁻¹, 342 mg.kg⁻¹, 23 mg.kg⁻¹, 40 mg.kg⁻¹, 226,574 mg.kg⁻¹, 109 mg.kg⁻¹, 5,064 mg.kg⁻¹ and 72 mg.kg⁻¹ for Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti and Zn, respectively. Multivariate analysis combined with enrichment factors and Nemerow pollution indices showed soils with minimal enrichment to very high enrichment. It was confirming its mainly natural source, except for urban and agricultural soils where it was found the highest pollution level. The fractionation studies indicated that the metals were mainly found in the residual fraction, indicating low mobility. Pb was mainly present in the fraction associated with oxides of Fe and Mn. This assessment provides an initial description of pollution levels presented by metals in soils from areas of Pernambuco, giving quantitative evidence and demonstrating the need to improve the regulation of agricultural and industrial activities.

Keywords: Soil. Heavy metals. Sequential extraction. Multivariate analysis. Pollution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Dinâmica dos contaminantes no ecossistema.	22
Figura 2 - Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama.	41
Figura 3 - Divisão das três regiões fisiográficas e regiões de desenvolvimento do Estado de Pernambuco.	44
Figura 4 - Mapa de solos do Estado de Pernambuco.	49
Figura 5 - Área de estudo e pontos amostrais.	52
Figura 6 - Curvas analíticas de EDXRF (Intensidade vs. Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).	64
Figura 7 - Valores obtidos e certificados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de Ni e Zn e incertezas combinadas.	66
Figura 8 - Comparação dos resultados das concentrações de metais obtidos nas amostras de solos analisados e de sedimentos (em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).	69
Figura 9 - Fatores de enriquecimento, com concentrações normalizadas para Fe.	72
Figura 10 - Distribuição espacial do índice de poluição de Nemerow em Pernambuco.	73
Figura 11 - Gráfico de escarpa para escolher o número de componentes.	74
Figura 12 - Distribuição espacial dos escores fatoriais do componente 1.	75
Figura 13 - Distribuição espacial dos escores fatoriais do componente 2.	76
Figura 14 - Distribuição espacial dos escores fatoriais do componente 3.	76
Figura 15 - Distribuição percentual de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas frações disponíveis em 50 amostras de solos usando o procedimento de extração seqüencial BCR modificado.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores orientadores para solos (mg.kg^{-1} de peso seco).	19
Tabela 2 - Fontes de poluição associadas a diferentes elementos	23
Tabela 3 - Formas químicas dos metais no solo e disponibilidade em relação às plantas.	32
Tabela 4 - Características do método de XRF e FAAS.....	37
Tabela 5 - Regiões dos solos coletados no Estado de Pernambuco, classes e usos da terra. ...	51
Tabela 6 - Faixas de concentração dos elementos químicos presentes em materiais geológicos de referência disponíveis no CRCN-NE.....	57
Tabela 7 - Parâmetros operacionais de FAAS.....	58
Tabela 8 – Valores do Fator de Enriquecimento (FE) e qualidade dos solos.....	59
Tabela 9 - Concentrações certificadas e obtidas dos elementos químicos (valores expressos em mg.kg^{-1}), incertezas analíticas expandidas ao nível de confiança de 95% e média do número E_n calculado para IAEA SOIL-7 e SRM 2709.	67
Tabela 10 - Estatística descritiva das concentrações dos elementos químicos (mg.kg^{-1}) determinada nos solos de Pernambuco.....	71
Tabela 11 - Cargas dos principais fatores extraídos aplicando rotação Varimax e normalização de Kaiser.	75
Tabela 12 – Valores de concentrações certificadas e obtidas (mg.kg^{-1}) dos elementos químicos na BCR-701, incertezas analíticas expandidas ao nível de confiança de 95% e a média do número E_n	77

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Justificativa	14
1.2 Objetivo	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 Metais pesados em solos.....	17
2.2 Fonte de metais pesados nos solos.....	19
2.2.1 Características de alguns metais pesados e contaminação ambiental.....	23
2.2.1.1 Cromo (Cr)	23
2.2.1.2 Manganês (Mn).....	24
2.2.1.3 Ferro (Fe)	25
2.2.1.4 Níquel (Ni)	25
2.2.1.5 Cobre (Cu).....	26
2.2.1.6 Zinco (Zn)	26
2.2.1.7 Cádmio (Cd)	27
2.2.1.8 Chumbo (Pb).....	28
2.2.1.9 Alumínio (Al)	28
2.3 Mobilidade dos metais pesados em solos.....	29
2.4 Técnicas analíticas para a determinação de metais pesados.....	36
2.4.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF).....	38
2.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Caracterização da região de estudo	44
3.1.1 Zona da Mata	44
3.1.2 Agreste.....	46
3.1.3 Sertão	47
3.2 Características das principais classes de solos.....	49
3.2.1 Divisão pelo uso e classes do solo.....	50
3.3 Coleta das amostras de solo	51

3.4	Tratamento das amostras	53
3.4.1	Reagentes analíticos e procedimentos de calibração.....	55
3.5	Métodos analíticos	55
3.5.1	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia.....	55
3.5.2	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	57
3.6	Avaliação do aporte de metais pesados	58
3.6.1	Fator de enriquecimento	58
3.6.2	Índice de poluição de Nemerow	60
3.6.3	Análise multivariada.....	60
3.6.4	Mapas de concentração.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Curvas de calibração e incertezas.....	63
4.2	Avaliação do procedimento analítico.....	66
4.3	Concentração total de metais nos solos	68
4.4	Comparação entre os níveis de metais e o uso do solo	69
4.5	Critérios da avaliação da poluição.....	72
4.5.1	Fator de enriquecimento (FE).....	72
4.5.2	Índice de poluição de Nemerow	73
4.6	Identificação das fontes de metais pesados	74
4.7	Disponibilidade dos metais	76
5	CONCLUSÕES	81
6	PERSPECTIVAS.....	83
	REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo é uma das maiores preocupações ambientais para os pesquisadores e a sociedade. O solo, juntamente com a água, o ar e a luz solar constituem a base da vida nos ecossistemas terrestres, e possui uma grande variedade de organismos e microorganismos, sendo considerado um recurso natural de grande importância, que desempenha funções na superfície da terra como reator natural, suporte de infraestrutura e fonte de materiais não renováveis.

A avaliação e caracterização dos solos, principalmente aqueles que sofrem influência de contaminantes, é um dos principais desafios ambientais para os próximos séculos. Diante deste cenário, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas objetivando conhecer a dinâmica dos contaminantes no sistema solo como consequência para o processo do monitoramento e da mitigação de impactos ambientais. Dentre estes, os metais pesados ocupam lugar de destaque e estão sendo intensamente estudados.

Os metais pesados são componentes naturais da crosta terrestre, e em conjunto com outros elementos, fazem parte da estrutura cristalina das rochas. Em determinadas concentrações, são essenciais para a sobrevivência do homem, porque eles têm desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento das civilizações e no funcionamento da sociedade moderna, na qual as transformações de matérias primas em produtos manufaturados tornam-se uma condição necessária para a vida e o desenvolvimento da humanidade (KABATA, 2011). O problema ambiental surge quando prolifera o uso industrial, que acaba afetando a saúde, em consequência do crescimento da população em áreas urbanas e a rápida industrialização, particularmente, nos países em desenvolvimento (VALENTIM DOS SANTOS et al., 2016).

Pequenas quantidades de metais são incorporadas aos organismos vivos, principalmente através dos alimentos, da água e do ar. Embora alguns deles sejam essenciais (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr e Mo) para o desenvolvimento das funções vitais dos organismos, em quantidades excessivas são prejudiciais ou mesmo letais, sendo muito pequena a margem entre a toxicidade e a essencialidade (ANGIMA, 2010; ZHUANG et al., 2009). O risco desses elementos torna-se mais severo por não serem química nem biologicamente degradáveis, e uma vez nos solos, são absorvidos podendo permanecer no meio ambiente durante centenas de anos (LI et al., 2006).

Estudos indicam que os metais pesados são encontrados, frequentemente, no ambiente como resultado de processos naturais e de atividades antrópicas (OLIVEIRA; PAMPULHA, 2006; XIANGDONG et al., 2001).

As fontes naturais incluem a atividade vulcânica, a erosão, entre outras. As fontes antropogênicas compreendem as atividades humanas, tais como, a descarga de efluentes de muitas indústrias, (produção de materiais de higiene e limpeza, a produção de móveis, colchões e cerâmicas), as emissões dos veículos, a mineração e beneficiamento do minério, a aplicação de fertilizantes e pesticidas nas áreas de agricultura mecanizada, aumentando assim, as concentrações de metais no meio ambiente com riscos muitas vezes desconhecidos (ALAMGIR et al., 2015; SALAH; TURKI, 2013).

O risco dos contaminantes em solos é dado não só pela sua concentração total, mas especialmente, por sua biodisponibilidade. Para que os metais pesados possam ter efeito tóxico em um ser vivo devem estar quimicamente disponíveis. Portanto, a determinação do teor total é um critério insuficiente para avaliar o risco verdadeiro.

Quando um metal é fracamente ligado a uma espécie química, seu índice de disponibilidade é elevado porque o metal pode ser solubilizado com ligeiras alterações no ambiente do solo, como a redução do pH ou do potencial redox. A estabilidade é muito alta quando os metais estão ligados fortemente com as espécies químicas, e para se tornarem solúveis, seriam necessárias grandes alterações nas condições ambientais, as quais normalmente não ocorrem na natureza sem influência do homem. Se as concentrações mais elevadas de metais se encontram nesta condição, sua biodisponibilidade é baixa e, conseqüentemente, o risco de toxicidade é pequeno.

Sendo assim, os estudos de especiação química possibilitam obter a condição de biodisponibilidade e riscos associados aos metais traços (GONZÁLEZ et al., 2009; HERNANDEZ; JIMENEZ, 2012; ŠČANČAR et al., 2000).

A especiação operacional é definida, em geral, como o processo de identificação e quantificação das formas químicas de um mesmo elemento numa determinada amostra. Para realizar a especiação, geralmente é usado um procedimento de extração simples ou sequencial. Nesta última, vários extratores químicos são aplicados sequencialmente em uma mesma amostra, e cada fase mostra as diferentes condições de extração em relação à anterior. Esta técnica é a mais frequentemente aplicada aos solos, porque do ponto de vista analítico, é mais simples e pode ser realizada com procedimentos instrumentais que estão ao alcance de qualquer laboratório (FILGUEIRAS et al., 2002; HLAVAY et al., 2004).

Para determinar o impacto das atividades antrópicas é necessário utilizar técnicas analíticas sensíveis e confiáveis, entre elas são destacadas a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (ALAMGIR et al., 2015; CHABUKDHARA; NEMA, 2013), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) (IKEM et al., 2008; TUME et al., 2008), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) (HU et al., 2013), Análises por Ativação Neutrônica (INAA) (FRANÇA et al., 2007) e Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) (ENE et al., 2010; HERRERO et al., 2016). No presente trabalho foram usadas as técnicas EDXRF para a análise do teor total dos elementos analisados e FAAS para o estudo da fração disponível.

1.1 Justificativa

No Nordeste brasileiro, ainda são poucos os estudos sobre o monitoramento dos metais nos solos. O Estado de Pernambuco é representativo desta região em relação à variabilidade das condições climáticas, tipos de solo, cobertura vegetal e uso da terra, apresentando cerca de 8,7 milhões de pessoas de acordo com o IBGE (2016) e uma densidade populacional de 89,6 hab.km⁻², sendo considerado o sétimo estado mais populoso do país e o sexto mais densamente povoado.

Com o constante crescimento populacional e o desenvolvimento econômico, a qualidade ambiental dos solos superficiais está se tornando cada vez mais importante em relação à saúde humana, principalmente as áreas urbanas habitadas, que constituem aproximadamente 77% do estado (IBGE, 2016). Neste sentido, existe necessidade urgente de avaliar a distribuição de metais pesados nos solos superficiais, o que possibilitará entender a poluição que esses contaminantes podem causar, assim como, o risco ecológico associado na região.

Neste estudo foi feita a análise de diferentes classes de solos com diferentes atividades antrópicas e áreas nativas de diferentes regiões do Estado de Pernambuco, incluindo Zona da Mata (Norte e Sul), Agreste (Setentrional, Central e Meridional) e Sertão (Pajeú, Moxotó, Brígida e Terra Nova).

Normalmente a aplicação de pesticidas, inseticidas e outros aditivos agrícolas são usados, nessas áreas, de forma desordenada e sem controle. Partindo dessa preocupação, o projeto em questão foi desenvolvido na tentativa de obter o perfil de contaminantes nos solos

de Pernambuco, utilizados para diferentes atividades antrópicas, sendo um ponto motivador para caracterização dos metais traços.

Foram analisados os principais metais pesados que possam impactar de forma negativa no desenvolvimento de atividades humanas voltadas ao consumo de água e alimentos, conseqüentemente, na saúde das populações. Os elementos analisados foram: Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn, utilizando a técnica de EDXRF. Os resultados analíticos foram avaliados através da utilização de Material de Referência Certificado (CRM).

Além disso, os resultados permitiram estabelecer os perfis de distribuição elementar e sua associação com fontes potenciais de contaminação, a fim de avaliar a qualidade destes solos. Tal sistema passa a ser uma ferramenta essencial e necessária na tomada de decisões em ações que possam evitar incidentes relacionados com alimentos que envolvem um risco para a saúde pública (SAHA et al., 2016), permitindo assim, aumentar os conhecimentos sobre o estoque, migrações, funções e correlações dos metais existentes nos solos, fornecendo dados às autoridades competentes no planejamento do uso do solo dessas áreas no estado.

Os critérios utilizados para avaliar a contaminação dos solos foram os referenciados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução N° 420 de 2009 (CONAMA, 2012).

1.2 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho foi contribuir para a avaliação dos níveis de metais pesados e possível contaminação do solo no Estado de Pernambuco.

Para cumprimento do objetivo geral, foram necessários nortear objetivos específicos, os quais são apresentados a seguir.

- Implementar a técnica EDXRF no Laboratório Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN), utilizando diferentes materiais de referência para traçar as curvas analíticas. A incerteza analítica de EDXRF foi comparada aos resultados da análise dos CRM.
- Após a validação, quantificar Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn em amostras de solo e sedimento do Estado de Pernambuco, Brasil.
- Fazer comparações pelo uso de cobertura dos solos e teor de metais.

- Avaliar a poluição dos solos mediante o cálculo do Fator de Enriquecimento e o Índice de Poluição de Nemerrow, os quais são considerados fatores para medir a contaminação.
- Fazer mapas de distribuição espacial.
- Estabelecer correlações entre os resultados analíticos e fontes potenciais de contaminação.
- Estabelecer o método para extração sequencial de metais com base no protocolo desenvolvido e otimizado pela Community Bureau of Reference (BCR) e aplicar a metodologia em material de referência. Em seguida determinar o teor de metais usando a técnica FAAS.
- Determinar o teor disponível e residual de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de solos e sedimentos de Pernambuco pela técnica FAAS.

Os resultados apresentados nesta tese podem ser considerados como uma pesquisa de base dos níveis de metais em um grupo representativo de classes de solo no Brasil e regiões tropicais, contribuindo com a legislação brasileira, principalmente com referência aos metais não presentes nessa legislação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais pesados em solos

De acordo com a literatura consultada (DUFFUS, 2002; ZUBAIR, 2003), não existe uma definição exata para o termo “metais pesados”. As definições utilizadas são baseadas em algumas propriedades como: densidade (peso específico), peso atômico, número atômico, propriedades químicas e toxicidade, cujo termo ainda não foi definido por nenhuma autoridade internacional como a Unión Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

De uma forma geral, considera-se metal pesado todo aquele metal que apresenta uma elevada massa atômica (a referência é a massa atômica do sódio, que é 23 g/mol); um elevado número atômico (a referência é o número atômico do cálcio, que é 20); elevada massa específica (densidade), em torno de 3,5 a 7,0g/cm³; capacidade de formar sais que, em solução aquosa, dissolvem-se e colore a água; capacidade de formar sulfetos e hidróxidos insolúveis em água; fácil absorção por um organismo vivo; nível de toxicidade alto para o ser vivo, principalmente se estiver na forma catiônica e associado a cadeias carbônicas.

Nos solos, os metais são parte dos minerais e também são encontrados como complexos particulados. A sua presença na crosta terrestre é inferior a 0,1% e geralmente, menor do que 0,01%. Naturalmente são encontrados em baixas concentrações, e alguns deles são necessários para que os organismos completem seu ciclo de vida. Eles também podem estar presentes em concentrações altas e serem potencialmente tóxicos como resultado das atividades humanas. Neste caso, este excesso pode causar alterações nos solos, plantas, água e subsequentemente, na cadeia alimentar (BIASIOLI, 2007; CHICEA; BARBU, 2004).

Um solo é contaminado quando sofre uma mudança em suas características físicas, químicas ou biológicas, que pode representar uma grave ameaça para a saúde pública e o ambiente. A contaminação por metais pesados é incolor e inodora, por isso é difícil de ser notada. Não obstante, quando excede a tolerância ambiental, ou quando as condições ambientais são alteradas, os metais pesados no solo podem causar graves danos ecológicos. Sendo assim, a contaminação por metais pesados geralmente é uma bomba química que age com o tempo. Por esse motivo, estes elementos representam um dos grupos de poluentes ambientais sujeitos a grande investigação e preocupação, principalmente devido à sua mobilidade e níveis de concentrações em que eles começam a manifestar seus efeitos tóxicos (LI et al., 2014).

Declarar um solo como contaminado é um ato administrativo, porém, demonstrar que um solo está contaminado não é uma tarefa fácil. Uma contaminação sempre representa um valor anômalo de um elemento num solo em relação ao que pode ser considerado um valor normal. Atualmente, não existem solos não contaminados no mundo. Todos os solos têm sofrido algum tipo de ação humana que levou a modificar a sua natureza original (WU et al., 2015), porém, resta estabelecer critérios científicos capazes de permitir uma avaliação acerca da possível contaminação dos solos.

A Resolução número 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2012), dispõe sobre critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, estabelecendo diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

A Tabela 1 contém os valores orientadores estabelecidos pelo CONAMA. Existem valores de prevenção (VP), que representam as concentrações limite no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais. Os VPs foram estabelecidos com base em ensaios de fitotoxicidade ou em avaliação de risco ecológico.

Os valores de investigação (VI) representam a quantidade de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Os valores apresentados na Tabela 1 foram derivados com base em avaliação de risco à saúde humana, em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação dos solos.

O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) 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, conforme recomendado pela Resolução No 460 do CONAMA (CONAMA, 2013; CPRH, 2014).

O CONAMA estabeleceu as classes apresentadas a seguir para definir a qualidade dos solos, segundo a concentração de substâncias químicas.

Classe 1 - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;

Classe 2 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;

Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI;

Classe 4 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

Tabela 1 - Valores orientadores para solos (mg.kg⁻¹ de peso seco).

Substâncias	Valores de Prevenção	Valores de Referência da Qualidade	Valores de Investigação		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Arsênio	15	0,60	35	55	150
Bário	150	84	300	500	750
Cádmio	1,3	0,5	3	8	20
Chumbo	72	13	180	300	900
Cobalto	25	4	35	65	90
Cobre	60	5	200	400	600
Cromo	75	35	150	300	400
Mercúrio	0,5	0,1	12	36	70
Níquel	30	9	70	100	130
Vanádio	-	24	-	-	1000
Zinco	300	35	450	1000	2000

Fonte: CONAMA (2012).

Entre os efeitos diretos causados pela poluição por metais dos solos são destacados: (a) inibição da atividade enzimática, devido à destruição do poder de autodepuração por meio de processos de regeneração biológicos normais, ao ter excedido a capacidade de aceitação do solo, afetando o ciclo biogeoquímico e a função do biofiltro; (b) diminuição qualitativa e quantitativa do crescimento normal das populações de microrganismos da fauna do solo, ou alteração da sua diversidade, o que aumenta a fragilidade do sistema; (c) diminuição do rendimento das colheitas e (d) mudanças na composição dos produtos, com riscos para a saúde dos consumidores, considerando a incorporação de alguns metais na cadeia alimentar (CHEN et al., 2015).

2.2 Fonte de metais pesados nos solos

As principais fontes antropogênicas dos metais pesados no solo são o uso de fertilizantes, pesticidas, água de irrigação, resíduos da queima de carvão, indústria metalúrgica (mineração, beneficiamento do minério, fundição, fabricação de metal), as emissões da queima de combustíveis pelos veículos automotores, fabricação de baterias, usinas de energia (centrais térmicas que utilizam petróleo podem ser fontes de Pb, Ni e V), microeletrônica, depósitos de resíduos, entre outras (VOLKE et al., 2005).

Nos países industrializados, a deposição atmosférica é muitas vezes uma importante fonte de metais para os solos. De fato, em muitas regiões é a principal fonte de entrada de metais em solos agrícolas e plantas, pela deposição superficial sobre as folhas e translocação dos metais transportados pelo ar, que adentram no ecossistema na forma particulada. Por exemplo, a poluição por chumbo (LIN et al., 1998), no centro da cidade da Suécia, foi reportada principalmente a partir de uma planta de produção de cobre industrial urbana, planta de produção de ácido sulfúrico, fábrica de tintas e da grande quantidade de resíduos de mineração e das indústrias químicas. Devido ao transporte pelo vento, as partículas finas de chumbo foram espalhadas desde a pilha de resíduos industriais até as áreas circundantes.

A contaminação de cromo causada por uma fábrica de produção do próprio metal (ZHANG, 1997), em Nanjing, ocasionou a contaminação em um fator maior que 4,4 vezes o valor de fundo da região. Esta contaminação foi centrada na chaminé, estendendo-se até 1.380 m de distância.

Numa planta de produção de ácido sulfúrico, na Rússia (MESHALKINA et al., 1996), foi reportada uma contaminação do meio ambiente causada pela descarga de S, V e As a partir das chaminés da fábrica.

A queima de combustíveis fósseis resulta na dispersão de um grande número de metais pesados, tais como: V, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ba, Sb e U, ao longo de uma grande área, embora nem todos estes elementos estejam presentes em concentrações significativas em todos os tipos de gasolina e petróleo (ALLOWAY, 1995). Na rodovia de Nanjing-Hangzhou, o solo nas margens da estrada tinha formado uma zona de contaminação com Pb, Cr e Co (CHEN, 2002). A quantidade de metais pesados que foi mobilizada para o solo através da deposição natural foi relacionada com o nível de desenvolvimento da indústria pesada, a densidade populacional da cidade, a utilização da terra e do nível de tráfego. A contaminação do solo tornou-se mais grave nas áreas perto dessas cidades.

As principais indústrias poluentes são as fábricas que trabalham com ferro e aço, que emitem metais associados com os minérios de Fe e Ni. Por exemplo, a fabricação de baterias libera quantidades consideráveis de Pb e Cd. Outras evidências são as indústrias de produtos químicos, medicamentos, corantes e pigmentos, curtimento de couro, entre outras, produzem diferentes tipos de poluentes.

Em geral, as áreas altamente industrializadas apresentam Cr, Fe, Ni, Zn, As, Cd, Hg e Pb no meio ambiente. Por conseguinte, tanto a utilização destes materiais como matéria prima, como a sua reciclagem podem resultar na contaminação do ambiente.

As indústrias metalúrgicas contribuem para a poluição do solo em diferentes formas (SOLANO, 2005), das quais se destacam: (a) emissão de aerossóis e poeira que são transportados pelo ar e eventualmente depositados sobre os solos e a vegetação; (b) efluentes líquidos que podem contaminar os solos durante os períodos de inundações e (c) criação de aterros sanitários nos quais os metais podem ser corroídos e lixiviados para o solo.

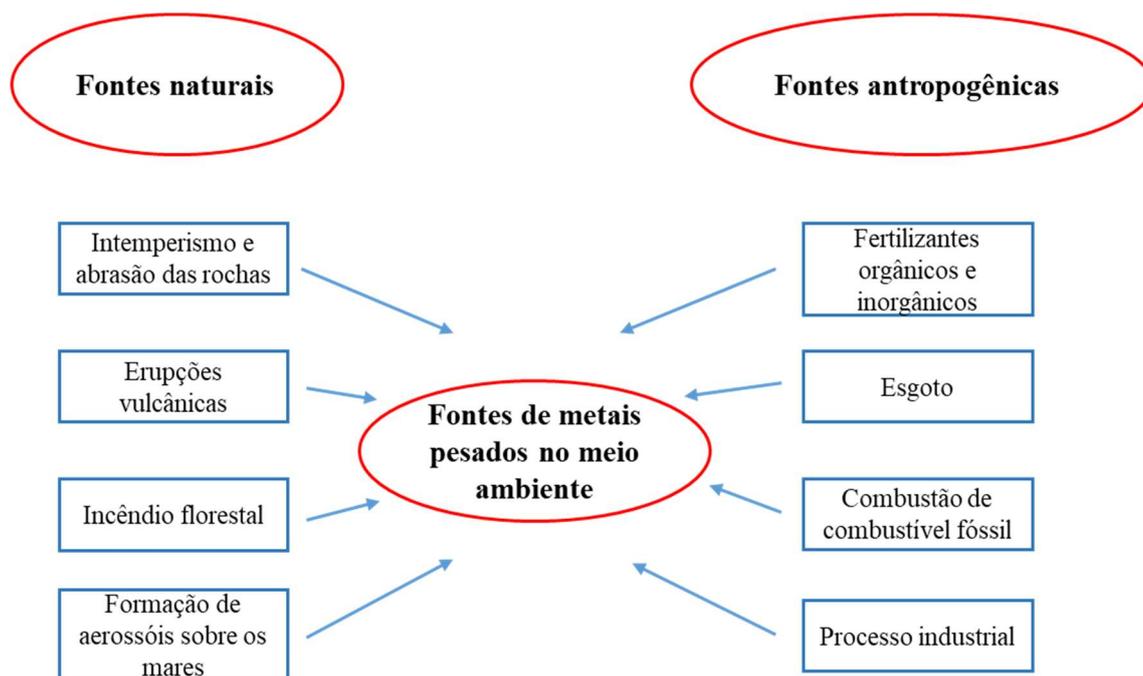
Aproximadamente 10% dos resíduos urbanos apresentam metais em sua composição, e quando descartados na superfície ou em aterros sanitários podem contaminar as águas subterrâneas. A incineração desses resíduos polui a atmosfera com metais voláteis, contaminando por consequência os vários compartimentos do ecossistema (RACHWAŁ et al., 2015). Para tratar a questão dos resíduos industriais, o Brasil possui legislação e normas específicas. Pode-se citar a Constituição Brasileira em seu Artigo 225, que dispõe sobre a proteção ao meio ambiente; a Lei 6.938/81, que estabelece a Política Nacional de Meio Ambiente; a Lei 6.803/80, que dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial em áreas críticas de poluição; as resoluções do CONAMA 257/263 e 258, que dispõem respectivamente sobre pilhas, baterias e pneumáticos.

Fertilizantes e pesticidas são insumos agrícolas importantes para a produção agrícola (ZHANG et al., 2011; ZHANG; ZHANG, 2007). O teor de metais pesados encontrado em fertilizantes é geralmente variável e diminui da seguinte forma: fertilizante fosfatado > fertilizante composto > fertilizantes com potássio > fertilizante nitrogenado (BOYD, 2010).

Muitos estudos mostraram que, com a aplicação de uma grande quantidade de fertilizantes fosfatados e fertilizantes compostos, o conteúdo disponível de Cd em solos aumentou constantemente, assim como, o teor de Cd absorvido ou acumulado pelas plantas. Nos últimos anos, o adubo tem sido utilizado em grande escala, o que resulta na poluição de solos (SATARUG et al., 2003).

O solo é um meio receptor de uma infinidade de substâncias potencialmente poluentes e tóxicas. Sua condição de interface entre a biosfera (biomassa terrestre, biomassa marinha e o homem), a litosfera (crosta, solos e sedimentos), hidrosfera (água doce e água do mar) e a atmosfera, o torna uma “estação de trânsito” dos contaminantes. A Figura 1 retrata a dinâmica do transporte e vias de transferência dos contaminantes no ecossistema.

Figura 1 - Dinâmica dos contaminantes no ecossistema.



Os contaminantes podem permanecer retidos no solo por longos períodos de tempo e ser móveis até atingirem a cadeia alimentar, trazendo consequências para a saúde dos seres vivos. Na Figura 1, é possível perceber que a saúde ambiental é afetada pelas atividades humanas. A expansão urbanística, a industrialização, a agricultura, a pecuária intensiva e ainda as formas de produção de energia elétrica (associadas à elevação do nível de vida e ao crescimento populacional) têm causado enorme descarga de resíduos potencialmente perigosos, os quais são vertidos e diluídos na atmosfera, água ou solo, à espera da biodegradação natural, o que pode não ocorrer facilmente. Como a capacidade de purificação do meio ambiente é limitada, a consequência são os problemas de saúde dos seres vivos e danos generalizados à vegetação e a fauna (VALADAS, 2010). Na Tabela 2 são apresentadas algumas fontes de poluição junto aos elementos que estão associados a estas (IAEA, 1992; NRIAGU, 1989).

Tabela 2 - Fontes de poluição associadas a diferentes elementos

Fontes	Elementos
Solo	Mn, Al, Sc, Si, Ti, Fe
Aerossóis marinhos	Na, Cl
Instalações de combustão de carvão	As, Se, S, Mo, U
Instalações de combustão de óleo	V, Ni, TR
Fábricas de cimento e materiais para a construção	Ca, Mg
Incineração de lixo	Ag, K, Zn, Cd, Sb, Sn, Pb
Queima de madeira	K, C
Refinarias	TR, ²²⁶ Ra
Plantas de produção de aço	Fe, Zn, Se, Mo, Sb
Veículos automotores	Pb, Br

TR: Elementos das terras raras, ex. La, Ce, Sm, etc.

Fonte: HERRERO (2012); NRIAGU (1989).

2.2.1 Características de alguns metais pesados e contaminação ambiental

Os metais pesados em solos urbanos podem entrar no corpo humano através da absorção pela pele e inalação de poeira, causando danos, especialmente à saúde das crianças. Pode afetar também a qualidade do ambiente urbano e proporcionar danos para a saúde humana de forma indireta, através da poluição da água, da comida e da atmosfera (SU et al., 2014), com destaque para o Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e Al, que serão detalhados a seguir.

2.2.1.1 Cromo (Cr)

O mineral de cromo mais importante em termos de abundância é a cromita, de interesse geoquímico pelo fato de conter 0,47% de Cr₂O₃ no basalto da lua, proporção que é de 3 a 20 vezes maior do que o mesmo espécime terrestre. Encontra-se numa concentração aproximada de 140 µg.g⁻¹ na crosta terrestre (LENNTECH, 2005a).

O cromo pode ocorrer em estados de oxidação de +2 a +6. O estado VI (cromatos e dicromatos), é fortemente oxidante e mais tóxico. O cromo em meio ácido encontra-se como íon dicromato (Cr₂O₇²⁻) e tem uma elevada capacidade para oxidação.

Este elemento é encontrado no meio ambiente, principalmente como resultado da descarga de efluentes de diversas indústrias, tais como a produção de aço, indústrias de galvanoplastia, química, plástico, papel e papelão, produção de carros, aviões, vidros, cimento,

têxteis, couro, pigmentos, tintas, cerâmicas, fungicidas, entre outros. Bem como, as descargas de refinarias de petróleo, mineração e de resíduos sólidos de terra cultivada, e também devido à erosão de depósitos naturais (CAMPOS, 1987; EPA-WHO, 2004a).

Compostos de cromo possuem aplicabilidade na produção de ferrocromo, eletroplatina, bem como na produção de pigmentação e em curtimentos. As principais utilizações industriais do cromo estão no processamento metalúrgico do ferrocromo, bem como de outros produtos metalúrgicos, destacando-se o aço inoxidável. Em um segundo plano esse elemento é usado no processamento de refratários, de modo a obter-se tijolos de cromo, assim como nos processos químicos para produção de ácidos de cromo e cromatos.

A exposição em longo prazo pode provocar danos nos rins e no fígado, e um tempo de exposição muito prolongado pode causar problemas no sistema circulatório e nos tecidos nervosos.

2.2.1.2 Manganês (Mn)

O Mn é um dos elementos mais abundantes na crosta da Terra ($1.100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de abundância na crosta terrestre), onde os óxidos, carbonatos e silicatos são as formas mais importantes. O manganês pode ocorrer em oito estados diferentes de oxidação, dos quais os mais importantes são: +2, +3 e +7. O dióxido de manganês (MnO_2) é o óxido mais estável. Manganês forma vários compostos organometálicos, o de maior interesse prático é o metil ciclopentadienil manganês tricarbonil $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ (MMT).

O manganês é usado na produção de aço, como um reagente para a redução de oxigênio e de enxofre, e como um agente de liga para o fabrico de aço especial, de alumínio e cobre. Na indústria química, é utilizado como agente de oxidação e para a produção de permanganato de potássio e outros derivados químicos de manganês, sendo também, usado como revestimento para a soldagem de eletrodos em varas, em trituradores de pedra, agulhas e nos reparos nos trilhos das ferrovias, bem como, na fabricação de cerâmicas, fósforos e corantes.

Alguns sais de manganês são usados como fertilizantes, na fabricação de vidro, branqueamento de têxteis e curtimento. O MMT, que é um aditivo de desempenho para octanagem, tem sido utilizado no óleo combustível como inibidor de fumaça e antidetonante na gasolina.

Os sintomas da intoxicação por manganês são mais observados no trato respiratório e no sistema nervoso central. Dentre as manifestações clínicas estão problemas de memória, alucinações, doença de Parkinson, embolia pulmonar e bronquite. Em casos de exposições

prolongadas, os homens podem apresentar impotência sexual. Outros sintomas incluem: apatia, esquizofrenia, fraqueza muscular, cefaléia e insônia (NORDBERG, 2001).

2.2.1.3 Ferro (Fe)

O ferro é o segundo metal mais abundante e o quarto de todos os elementos, superado apenas pelo oxigênio, silício e alumínio, com uma abundância na crosta terrestre de $63.000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Os minérios de ferro mais comuns são a hematita ou minério de ferro vermelho (Fe_2O_3), que contém 70% de ferro; limonita ou minério de ferro marrom ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$), com 42% de ferro; magnetita ou minério de ferro magnético (Fe_3O_4), com um alto teor de ferro; siderita ou minério de ferro espático (FeCO_3); pirita (FeS_2) e pirrotita ou pirita magnético (FeS), que é o mineral de enxofre mais comum.

O ferro é usado na fabricação de peças de ferro fundido, aço e ligas com outros metais e utilizado para aumentar a densidade do fluido nas perfurações de petróleo. A função principal no corpo humano é o transporte de oxigênio no sangue.

A inalação de poeira contendo óxido de ferro ou sílica pode causar pneumoconiose. Estudos epidemiológicos realizados em trabalhadores de fundições de ferro e aço, muitas vezes demonstram um aumento da incidência de câncer de pulmão (NORDBERG, 2001).

2.2.1.4 Níquel (Ni)

As formas químicas mais comuns são Ni (0) e Ni (II), embora os estados de oxidação I, III e IV existam em certas condições. Os minérios de níquel são óxidos (lateritas), sulfetos e arsenietos. Sua abundância na crosta terrestre é de $90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Este elemento é originado da combustão do carvão e de processos industriais, como a produção de: aço inoxidável, ligas (mais de 200 ligas), galvanizados (níquel), revestimento de produtos eletrônicos e peças de metal (carros, utensílios de cozinha, entre outros) e na fabricação de pilhas alcalinas (Ni-Cd). As atividades humanas que mais contribuem para a sua integração ao ambiente, incluem a mineração, fundição, refino de concentrados, a fabricação de ligas e escape de automóveis.

Pequenas quantidades de níquel são necessárias ao corpo humano para produzir glóbulos vermelhos, no entanto, em quantidades excessivas, pode tornar-se levemente tóxico. Exposições altas em curto prazo não causam problemas de saúde, mas a exposição prolongada

pode causar baixo peso corporal, danos ao coração e fígado e irritação na pele (LENNTECH, 2005b).

2.2.1.5 Cobre (Cu)

O cobre apresenta os estados de oxidação +1, +2 e +3 em alguns compostos instáveis. Ocorre principalmente na forma de sulfato, carbonato, sulfeto de ferro e cobre ou calcopirita (CuFeS_2), cuprite (óxido de cobre), malaquita e azurita (carbonatos de cobre). Encontra-se numa concentração aproximada de $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ na crosta terrestre (BUDAVARI, 1996).

O elemento aparece, normalmente, em água potável devido aos canos de cobre. Algumas das aplicações industriais que contém cobre são na fabricação de cabos, fios condutores, interruptores e caldeiras. Na agricultura, é utilizado como um inseticida, algicida na purificação de água e como um antibacteriano. Atualmente é usado principalmente como condutor da eletricidade e na fabricação de diferentes ligas (bronze e latão).

O cobre é uma substância essencial para a vida humana, mas em doses elevadas pode causar anemia, lesões no fígado e nos rins, irritação do estômago e intestino. Pessoas com doença de Wilson têm maior risco para os efeitos causados na saúde, pela superexposição ao cobre.

2.2.1.6 Zinco (Zn)

O Zn encontra-se na posição número 25 entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre e sua abundância na litosfera é de cerca de $70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo amplamente distribuído. A principal fonte de zinco são os minerais de ZnS do qual faz parte (esfalerite, wurtzite) e, em menor quantidade, minerais, tais como: smithsonite (ZnCO_3), willemite (Zn_2SiO_4), zincite (ZnO), cincosita (ZnSO_4), franklinite (ZnFe_2O_4) e a hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

O zinco é divalente em todos os seus compostos. O íon Zn^{2+} é incolor e existe na forma hidratada em soluções aquosas, neutras e ácidas; no entanto, em solução alcalina precipita o hidróxido, mas em excesso de base o referido hidróxido é novamente dissolvido para formar o íon zincato, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Devido à sua natureza anfotérica, o zinco forma grande variedade de sais; cloratos, cloretos, sulfatos e nitratos são solúveis em água, enquanto os óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfuretos são relativamente insolúveis em água.

O zinco pode ser considerado como um metal altamente móvel e biodisponível. Entre os fatores que afetam a mobilidade e biodisponibilidade do zinco incluem pH, matéria orgânica

e o potencial redox. A solubilidade de zinco é baixa, sendo que com pH ácido predomina a forma Zn^{2+} , atingindo concentrações de 10^{-4} mol.L⁻¹, enquanto que o pH alcalino reduz significativamente esta concentração (10^{-8} mol.L⁻¹), precipitando-o como $Zn(OH)_2$; assim, a mobilidade do zinco é reduzida com o aumento do pH.

Na sua forma metálica ou sal é utilizado principalmente nos seguintes processos industriais: revestimento para proteção contra a corrosão de vários metais (por exemplo, tubos comumente usados em sistemas de abastecimento de água), para o fabrico de ligas como latão e bronze, na produção de papel, vidro, porcelana, cerâmica e esmaltes. Também tem aplicações na agricultura como inseticida (ferrosulfonato de zinco), como componente dos superfosfatos e como raticida (Zn_3P_2). É emitido a partir das fundições deste metal e também é gerado pela combustão de veículos (EPA-WHO, 2004b).

O zinco é um nutriente essencial, sendo um componente de metaloenzimas envolvidas no metabolismo de ácido nucléico e na síntese de proteínas, porém, quando em doses elevadas provoca irritação nos olhos, nariz, garganta e pulmões.

2.2.1.7 Cádmio (Cd)

O Cd representa $1,5 \times 10^{-5}\%$ em peso da crosta da Terra. Frequentemente, é apresentado em pequenas quantidades associado aos minérios de zinco como a esfalerita (ZnS). Minerais próprios são a greenockite ou blenda de cádmio (CdS) (o único importante), a otavita ($CdCO_3$) e monteponita (CdO) (IBÁÑEZ et al., 1991). O cádmio deriva suas características toxicológicas de sua similaridade química com o zinco.

A principal espécie de cádmio na solução do solo é Cd^{2+} , mas também pode formar os seguintes íons complexos: $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$ e $Cd(OH)_4^{2-}$ juntamente com complexos orgânicos. Em solos contaminados, as espécies predominantes solúveis são o íon livre Cd^{2+} em conjunto com outras espécies neutras como $CdCl_2$ ou $CdSO_4$, presentes em quantidades crescentes onde o pH é maior que 6,5. O cádmio não tem função biológica essencial e tanto ele como seus compostos são altamente tóxicos para as plantas e os animais.

A principal via de exposição ao cádmio é através de alimentos, com a adição de cádmio no solo pelo setor agrícola por diversas fontes, como as aplicações de fertilizantes. O uso mais importante deste metal é na fabricação de baterias de níquel/cádmio que são fontes de energia recarregáveis ou secundárias e que apresentam alta potência de saída, vida longa, baixa manutenção e alta tolerância aos aspectos físicos e a tensão elétrica. Outra fonte de poluição é

o tráfego automotivo, pelos componentes da gasolina, óleo de motor e borrachas que são depositados nas bordas das estradas. É utilizado na fabricação de pigmentos, estabilizadores de PVC, ligas e equipamentos eletrônicos.

Nos seres humanos, a exposição prolongada provoca disfunção renal. Alta exposição pode levar a doença pulmonar obstrutiva e câncer de pulmão. O cádmio também pode produzir efeitos indesejáveis no tecido ósseo (osteomalácia, osteoporose) em humanos e animais. Além disso, pode causar aumento da pressão sanguínea e efeitos no miocárdio dos animais (LENNTECH, 2005c).

2.2.1.8 Chumbo (Pb)

Entre os metais pesados de número atômico superior a 60, o Pb é o mais abundante na crosta terrestre (abundância de $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). A sua concentração em solos não contaminados não excede os $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Pode ser encontrado na natureza na forma de sulfeto de chumbo PbS (galena) (87% em peso de Pb), carbonato de chumbo PbCO_3 (cerussita) e sulfato de chumbo PbSO_4 (anglesite). Outros minerais fontes de Pb, sem valor econômico, são: mínio ou zarcão (Pb_3O_4), pyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$), boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), crocoíta (PbCrO_4), wulfenite (PbMoO_4), entre outros (PAIN, 1995).

Esse metal é maleável e dúctil, o que possibilita seu uso na fabricação de baterias (utilizado na forma metálica e como óxido), ligas, pigmentos, revestimento de cabo, na produção de produtos químicos, fundições, mineração, nos canos de esgoto e condutos, fertilizantes, além de ter sido muito utilizado, no passado, em aditivos de gasolina.

A exposição dos seres humanos ao Pb pode conduzir a uma ampla variedade de efeitos biológicos, dependendo do nível e duração. Os altos níveis de exposição podem resultar em efeitos bioquímicos tóxicos, e por sua vez, causar problemas na síntese da hemoglobina, nos rins, no trato gastrointestinal, no sistema reprodutor e lesão aguda ou crônica do sistema nervoso. Alguns estudos sugerem que pode haver perda de até dois pontos do quociente de inteligência para um aumento no nível de chumbo no sangue de 100 a $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em crianças (NORDBERG, 2001).

2.2.1.9 Alumínio (Al)

O Al é o metal em maior abundância, com 8% na crosta terrestre (uma concentração de $82.000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). No solo, o íon alumínio provém da decomposição de minerais primários como

feldspatos, micas, anfibólios, piroxênios e de minerais secundários (argilominerais e oxihidróxidos de Al, entre outros). Contido na estrutura cristalina destes minerais, quando liberado por processos de intemperismo, pode ter vários destinos, combinando-se com a sílica e formando minerais secundários. Pode também ser complexado por compostos orgânicos ou precipitar sob a forma de hidróxido de alumínio, sendo os polimorfos mais comuns: gibbsita – $\text{Al}(\text{OH})_3$, bayerita e nordstrandita. Óxidos de alumínio dos solos são originados da decomposição dos aluminossilicatos, principais constituintes da maioria das rochas.

O alumínio puro é mais dúctil que o aço, porém suas ligas com pequenas quantidades de cobre, manganês, silício, magnésio e outros elementos apresentam uma grande quantidade de características adequadas às mais diversas aplicações. As ligas contendo o Al constituem o material principal para a produção de muitos componentes dos aviões e foguetes. Quando se evapora o alumínio no vácuo, forma-se um revestimento que reflete tanto a luz visível como a infravermelha, sendo um exemplo do processo mais utilizado para a fabricação de refletores automotivos. Como a capa de óxido que se forma impede a deterioração do revestimento, utiliza-se o alumínio para a fabricação de espelhos de telescópios, em substituição aos de prata.

O alumínio é um dos poucos elementos abundantes na natureza que parecem não apresentar nenhuma função biológica significativa. Algumas pessoas manifestam alergia ao alumínio, sofrendo dermatites ao seu contato, inclusive desordens digestivas ao ingerir alimentos cozidos em recipientes de alumínio. Estudos têm sugerido que o alumínio possa estar relacionado com a doença de Alzheimer, ainda que esta hipótese não tenha comprovação conclusiva. É um dos principais fatores que reduzem o crescimento das plantas em solos ácidos.

Embora seja geralmente inofensivo para o crescimento das plantas em solos de pH neutro, a concentração de Al^{3+} em solos ácidos aumenta o nível de cátions e perturba o crescimento da raiz. A maioria dos solos ácidos estão saturados de alumínio ao invés de íons de hidrogênio. A acidez do solo é, portanto, um resultado de hidrólise de compostos de alumínio (NORDBERG, 2001).

2.3 Mobilidade dos metais pesados em solos

Os metais pesados podem ser retidos no solo, acumulados em frações específicas ou mobilizados em solução através de diferentes mecanismos biológicos e químicos. A mobilidade dos metais pesados é muito baixa, sendo acumulada nos primeiros centímetros do solo e lixiviados para horizontes inferiores em quantidades muito pequenas. Devido a essa

característica, as amostras de solos urbanos e agrícolas são coletadas, principalmente, a uma profundidade máxima de 10 a 20 cm. Assim, em caso de incorporação desses metais nas superfícies do solo, por fatores antrópicos, suas concentrações são diminuídas com a profundidade, onde a disponibilidade vai depender das características de cada solo.

Os parâmetros geo-edáficos tornam-se essenciais para avaliar a sensibilidade do solo em função da presença de poluentes (LÓPEZ; MANDADO, 2002), em particular, são destacados e detalhados alguns desses parâmetros.

(a) Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH é o principal fator de controle da disponibilidade dos metais para as plantas. A maioria dos metais tende a estar disponível em meios ácidos, devido ao aumento da solubilidade nesses meios, o que proporciona a absorção pelas raízes das plantas. Em casos específicos, um aumento no pH do solo não provoca, necessariamente, diminuição da disponibilidade de alguns metais, como ocorre com As, Mo, Se e Cr. Assim, o pH é um parâmetro importante na definição da mobilidade do cátion, porque nos meios de pH moderadamente alcalino pode ocorrer a precipitação do metal como hidróxidos. No entanto, em meios altamente alcalinos estes hidróxidos podem voltar para a solução como hidroxocomplexos. Além disso, alguns metais, tais como Se, V, As e Cr podem estar na solução do solo em forma de ânions solúveis.

(b) Textura

Os solos de textura fina, provavelmente, são originários de minerais secundários, que são facilmente alterados e geralmente representam a principal fonte de metais pesados.

Solos de textura grossa são constituídos por minerais primários, como o quartzo, com baixos teores de metais pesados.

A prática mostra que, os solos argilosos retêm mais metais por adsorção, enquanto os arenosos carecem de capacidade de fixação, sendo, portanto, mais provável a contaminação nas camadas mais profundas (GALÁN, 2000).

(c) Matéria orgânica

A matéria orgânica reage com metais formando complexos ou quelatos. A adsorção pode ser forte suficiente para promover a estabilidade, como ocorre com o cobre, ou em situações de formação de quelatos estáveis, como pode acontecer com Pb e Zn.

Em muitos casos são formados complexos organometálicos que facilitam a solubilidade, a disponibilidade e a dispersão desses metais, em decorrência da degradação ocorrida pelos organismos do solo. Isto leva a uma persistência da toxicidade (YONG; GALVEZ, 1993).

(d) Capacidade de troca iônica

O poder de troca catiônica depende dos tipos de minerais de argila, matéria orgânica, valência e raio iônico hidratado do metal. Em relação aos minerais de argila, a retenção de metais é mínima para minerais do grupo caulim, baixa para ilitas, alta para as esmectitas e máxima para as vermiculitas.

Por regra geral, um aumento na capacidade da troca catiônica produz um aumento no tempo em que estes metais permanecem disponíveis para as plantas, pois aumenta a capacidade de fixação pelo solo.

(e) Condições redox

O potencial de oxi-redução é responsável pelos estados de oxidação e redução do metal. Condições oxidantes podem provocar a oxidação e a dissolução dos sulfuretos insolúveis. Por outro lado, as condições de redução podem levar à dissolução de óxidos e liberação de seus elementos traço, coprecipitados na solução. As fortes condições de redução conduzem também à precipitação de sulfuretos insolúveis de oligoelementos, incluindo Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb. Outros metais, como Mn e Fe, podem tornar-se mais solúveis nestas condições (FÖSTNER, 1987).

(f) Carbonatos

A presença de carbonatos assegura a manutenção de um pH elevado e sob tais condições, tendem a ocorrer a precipitação dos metais pesados. O Cd e outros metais apresentam tendência de serem adsorvidos pelos carbonatos.

(g) Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn

Os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês desempenham um papel importante na retenção de metais pesados e em sua imobilização. A baixa cristalinidade e tamanho pequeno das partículas, promovem alta capacidade de sorção para os metais divalentes, especialmente

Cu e Pb e em menor grau Zn, Co, Cr, Mo, Ni e As. Estes óxidos são termodinamicamente instáveis sob condições anóxicas (baixos valores de potencial redox).

Diante da fundamentação teórica apresentada, observa-se que as diferentes formas com que os metais são mantidos nos solos representam diferentes graus de disponibilidade relativa para as plantas (Tabela 3).

O risco, a mobilidade e a disponibilidade de um poluente são determinados por diferentes métodos químicos e mineralógicos. Para verificar se um elemento ou composto está numa fase solúvel em água, na qual pode ser facilmente transferido para uma planta ou organismo vivo, deve ser realizado, em primeira avaliação, o teste de mobilidade da fração solúvel em água (extração de água), sendo possível que esta extração seja feita também em água ligeiramente ácida (CHESTER; HUGHES, 1967).

Tabela 3 - Formas químicas dos metais no solo e disponibilidade em relação às plantas.

Formas de retenção no solo	Disponibilidade relativa
Íon na solução do solo	Facilmente disponíveis
Íon em complexo de troca orgânico ou inorgânico	Disponível
Metais complexados ou quelatados por compostos orgânicos	Menos disponível
Metal precipitado ou co-precipitado	Disponível só se ocorrer uma mudança química
Incorporado na matriz biológica	Disponível depois da decomposição
Metal na estrutura mineral	Disponível depois da alteração mineral

Fonte: (ROCA, 2010).

Outra medida da possível transferência de metais, em especial cátions divalentes, para uma planta, pode ser feita pela extração com o ácido dietileno triamina (DTPA) ou o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ a pH 7,0) (HODGSON, 1960). Observa-se pelos dados empíricos trabalhados pelos laboratórios e dispostos na literatura, uma boa aproximação dos resultados obtidos nesses procedimentos com o padrão que geralmente as plantas podem absorver do solo em condições normais.

Além destes métodos simples, que apenas diferenciam entre o metal residual e o metal liberado em água ou num agente extrator orgânico suave, há procedimentos mais elaborados de extrações químicas sequenciais, que podem levar à chamada “especiação” dos diferentes elementos de um solo. Este é um dos tipos de especiação: a especiação operacional. Porém, existem dois outros tipos de especiação: (a) a especiação química, que distingue o grau de

oxidação do elemento; e (b) a especiação funcional, que determina a forma molecular do elemento presente. A especiação operacional é a mais frequentemente aplicada aos solos (VAN, 2002).

A maioria dos esquemas de aplicação da especiação sequencial consiste em separar os metais em cinco frações:

(a) Metais em forma de íons trocáveis

Podem ser facilmente libertados do solo por pequenas mudanças ambientais.

(b) Metais ligados a carbonatos

Podem ser liberados com a diminuição do pH do solo, com dissolução dos metais precipitados na forma de carbonatos.

(c) Metais associados a óxidos de Fe e Mn

São biodisponíveis em áreas onde o solo está sujeito a condições redutoras.

(d) Metais ligados à matéria orgânica

Representam a fração que é liberada em condições oxidantes.

(e) Fase residual ou litogênica

Ligados aos minerais que fazem parte de suas estruturas cristalinas. A liberação dos metais nesta fase, dentro de um período razoável de tempo é certamente improvável.

As extrações sequenciais não conduzem a uma especiação química completa, mais podem ter um caráter prático, de grande interesse em termos de comportamento de um elemento como contaminante, porque podem-se associar os conteúdos dos metais (que não são sempre totais) a sua mobilidade e facilidade para ser transferidos aos organismos vivos. Em resumo, uma extração seqüencial pode avaliar de forma aproximada a distribuição dos elementos traço nas várias fases de um solo e sua mobilidade relativa.

Um dos primeiros métodos de extração química sequencial foi desenvolvido por Tessier (TESSIER et al., 1979) e isso serviu de base para o desenvolvimento posterior de outros esquemas de especiação, como os métodos de Förstner e Salomons (SALOMONS; FÖRSTNER, 1980). Entre os vários procedimentos existentes, os métodos de extrações seletivas são os que proporcionam uma informação mais significativa na determinação das principais fases acumulativas de metais pesados em solos. Através de uma série de sucessivas extrações químicas, consegue-se remover os principais constituintes dos solos: fração trocável, carbonatos, óxidos de ferro-manganês, produtos orgânicos e metais associados com minerais do solo (LEGRET, 1993).

Para a extração dos metais presentes na fração trocável, diferentes reagentes têm sido utilizados, como as soluções de acetato de amônio e cloreto de magnésio. A solução de acetato de amônio foi utilizada para esta finalidade (HODGSON, 1960), mas, dado que muito provavelmente pode solubilizar parte da fração carbonato, decidiu-se em muitos protocolos pela utilização de uma solução de cloreto de magnésio. Assim, o ataque específico para solubilizar a fase trocável apresentada pelo método de Tessier consiste numa solução de 1 mol.L⁻¹ de MgCl₂, a pH 7, durante uma hora à temperatura ambiente com agitação contínua. Alternativamente, foi proposto para esta fração um ataque com acetato de sódio 1 mol.L⁻¹, a pH 8,2 durante uma hora à temperatura ambiente e com agitação contínua.

Dado que os minerais de carbonato presentes nos solos e sedimentos são susceptíveis a mudanças de pH, os metais associados com a fração de carbonato são normalmente solubilizados utilizando soluções reagentes de pH ácido e de composição diversificada. No esquema de Tessier foi utilizado acetato de sódio 1 mol.L⁻¹ ajustado a pH 5 com ácido acético, que provou ser eficaz para dissolver calcita e dolomita, e libertar assim os metais ligados a estes minerais sem atacar a matéria orgânica, os óxidos ou as superfícies dos minerais de argila (YONG; GALVEZ, 1993). Este mesmo reagente também foi utilizado por outros autores para remover metais traço associados com a fração de carbonato (KERSTEN; FORSTNER, 1986; THOMAS et al., 1994).

Os métodos mais adequados para extrair a fração ligada aos óxidos e oxihidróxidos de Fe e Mn, e assim, mobilizar metais a eles associados, incluem a ação combinada de reagentes que reduzem o Fe e o Mn, a suas formas ferrosas e de manganês, respectivamente, em conjunto com agentes capazes de manter em solução as quantidades liberadas de metais, que são muitas vezes, relativamente elevadas. A combinação de reagentes utilizados por Tessier para atacar esta fração é uma das mais comumente usadas, e consiste numa solução de cloridrato de hidroxilamina 0,04 mol.L⁻¹ e ácido acético (25% v.v⁻¹) a uma temperatura de 96 °C. Em alguns

estudos têm sido feitas a extração em duas etapas, distinguindo assim a fração facilmente redutível e a moderadamente redutível. Este é o caso do método apresentado por Solomons e Förstner (SALOMONS; FÖRSTNER, 1980), que utilizaram para remover a fração redutível uma solução de cloridrato de hidroxilamina e ácido nítrico, enquanto que, num segundo passo, recuperavam a fração moderadamente redutível usando uma solução de oxalato de amônio acidificada com ácido oxálico.

A intenção desejada ao dividir em duas etapas a fração redutível é diferenciar entre a fração ligada aos óxidos e oxihidróxidos de Mn, ou facilmente redutível, da que está associada com óxidos e oxihidróxidos de Fe, chamadas moderadamente redutíveis (KOSCHINSKY; HALBACH, 1995).

Além disso, o método proposto por Hall e colaboradores (HALL et al., 1996), inclui uma extração de metais ligados a óxido de ferro amorfo com uma solução de cloridrato de hidroxilamina $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ em ácido clorídrico, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, seguida pela extração de metais associado com óxidos cristalinos de Fe, desta vez usando uma solução de cloridrato de hidroxilamina 1 mol.L^{-1} em ácido acético, a uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

A matéria orgânica degrada-se em condições naturais oxidantes, o que leva à liberação de metais traços a ela associado. O reagente mais comumente utilizado para extrair a fração ligada ao material orgânico é o H_2O_2 . No procedimento de Tessier é utilizada uma solução de H_2O_2 a $30\% \text{ v.v}^{-1}$, ajustada para pH 2 com HNO_3 durante 5 horas e a uma temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de uma extração com acetato de amônio $3,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em HNO_3 a $20\% \text{ v.v}^{-1}$, a temperatura ambiente.

Após a separação das primeiras quatro frações, o sólido residual deve conter minerais primários e secundários, incluindo oligoelementos nas suas estruturas cristalinas. Estes oligoelementos só podem ser removidos por digestão do sólido residual utilizando ácidos fortes em altas temperaturas. No protocolo de Tessier é usado para este ataque final uma solução mista de HF, HNO_3 e HClO_4 . Existem outros métodos que utilizam fornos de microondas para a digestão (URE, 1995).

Todas as extrações sequenciais têm praticamente o mesmo procedimento. A utilização de diversos extratores e a sua forma de aplicação, fez com que o BCR da Comunidade Europeia, em 1992, realizasse um estudo sobre a harmonização das diferentes técnicas utilizadas (FERNÁNDEZ et al., 2004; URE et al., 1993). As três etapas estabelecidas pelo método BCR estão relacionadas, sucessivamente, com a extração dos metais associados às fases solúvel em ácido, redutível e oxidável.

Dois materiais de referência foram certificados para a metodologia BCR, o CRM 601 e o CRM 701, ambos são sedimentos. Em razão de algumas dificuldades com o esquema BCR o protocolo original foi revisado gerando um procedimento de três etapas e otimizado. As três etapas do procedimento original foram utilizadas na certificação do teor extraível de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn do material CRM 601. Com a modificação do procedimento, o novo material de referência, CRM 701, foi divulgado (HORVÁTH et al., 2010).

Neste trabalho, optou-se por utilizar este método, que inclui quatro frações de extração: metal em forma de íons trocáveis e carbonatos, metal associado aos óxidos de Fe e Mn, metal ligado à matéria orgânica e fase residual ou litogênica (THOMAS et al., 1994).

O processo será descrito na seção Materiais e Métodos. Para uma boa especificação deveria-se dispor de métodos que determinassem a concentração total e as diferentes espécies químicas de forma seletiva.

2.4 Técnicas analíticas para a determinação de metais pesados

Entre as técnicas mais utilizadas atualmente para a determinação de metais em vegetais e solos, estão o ICP-OES e ICP-MS, que permitem determinação rápida e multielementar. Ao utilizar o ICP, são alcançados excelentes limites de detecção, porém, seu alto custo limita o uso em laboratórios com menos recursos econômicos. Neste sentido, para suprir essa limitação, muitos laboratórios utilizam a técnica de AAS com chama (FAAS), que tem um custo mais acessível e pode ser utilizada para a determinação elementar em várias matrizes. A operação do instrumento é simples, a medição é realizada com boa precisão e poucas interferências espectrais. Devido à sua especificidade e sensibilidade, é possível, em muitos casos, realizar os ensaios diretamente sem separação química (CHUA, HASHIM, 2008; MAY; WIEDMEYER, 1998).

Também são usadas as técnicas de análise eletroquímica, INAA e XRF em todas as suas variantes (ENE et al., 2010; SUCIU et al., 2008). INAA é uma técnica não destrutiva capaz de quantificar cerca de 20 elementos químicos simultaneamente. No entanto, este procedimento requer um reator nuclear e serviços de radioproteção, que a maioria dos laboratórios não dispõe. A Fluorescência de Raios X é uma técnica de grande potencial para determinar elementos químicos em matrizes ambientais. As principais vantagens do sistema de EDXRF, quando comparado com outras técnicas, estão relacionadas com a análise quali e quantitativa de diversos tipos de amostras, permitindo a avaliação de vários elementos químicos

simultaneamente de forma rápida para frações de massa na faixa de 1 mg.kg⁻¹ a 100 mg.kg⁻¹. Prescinde o preparo químico das amostras, o que é uma fonte de erros em análises químicas. Suas limitações incluem os limites de detecção, que são altos, além das interferências ocasionadas por efeitos da matriz. Na Tabela 4 são apresentadas *as principais características (vantagens e limitações)* de XRF e FAAS (NASCIMENTO, 1999; SÉRGIO, 2006).

Tabela 4 - Características do método de XRF e FAAS.

Parâmetros	Método de análise	
	XRF	FAAS
Limite de detecção	Muito bom para alguns elementos	Muito bom para alguns elementos
Faixa dinâmica linear	10 ⁴	10 ³
Interferências:		
Espectral	Pouca	Pouca
Química (matriz)	Comum	Pouca
Ionização	Nenhuma	Comum
Número de elementos	Z ≥ 14	Z > 68
Consumo de amostra	Nenhum	Muito alto
Semi-quantitativo	Sim	Não
Operação de rotina	Fácil	Fácil
Desenvolvimento do método	Fácil	Fácil
Gases combustíveis	Não	Sim
Custo capital	Baixo	Baixo

Fonte: (TYLER, 2011).

Alguns sistemas de medição incluem correção do efeito matriz, com filtros primários e dispositivos para atmosfera de vácuo, que conduzem ao aumento da sensibilidade da análise (BROUWER, 2010). De fato, a aplicabilidade dos espectrômetros EDXRF para analisar amostras desconhecidas pode ser elevada, quando da utilização de curvas analíticas, envolvendo a necessidade de padrões internos sólidos com diferentes concentrações de elementos químicos.

Estes métodos de análise são aplicados para a determinação da composição elementar em amostras de solo (HLAVAY et al., 2004; MOOR et al., 2001), confirmando a sua alta sensibilidade para a maioria dos elementos analisados.

2.4.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)

Os raios X são formas de radiação eletromagnética de onda curta, descobertos em 1895, por Wilhelm Röntgen. Fótons de raios X são produzidos após a saída de um elétron de um orbital interno pertencente a um átomo irradiado e posterior transição dos elétrons de orbitais atômicos de estado de maior energia até estados de menor energia.

Quando um feixe monocromático de raios X interage com uma amostra, dois fenômenos básicos podem ocorrer: dispersão e fluorescência (JENKINS et. al., 1981).

A fluorescência ou geração de radiação secundária é obtida por um processo de duas etapas. No primeiro passo, uma partícula de alta energia, colide com um átomo e provoca a saída de um elétron da camada interior (efeito de absorção fotoelétrico). O segundo passo envolve a reposição imediata ($t \approx 10^{-12} - 10^{-14}$ s) do átomo através do preenchimento da vaga na camada interna com um dos elétrons das camadas exteriores e a emissão simultânea de fótons de raios X ou de elétrons Auger. Este processo ocorre em apenas 10^{-8} segundos.

A energia dos fótons emitidos é uma função do número atômico Z de um elemento de acordo com a lei de Moseley, que é apresentada pela Equação 1.

$$\nu_{i,j}^{1/2} = a(Z - \sigma) \quad (1)$$

Sendo $\nu_{i,j}$ a representação da frequência da radiação fluorescente produzida na transição do elétron entre as posições j e i , a o coeficiente que depende dos números quânticos das posições entre as quais ocorre a transição e σ o chamado fator de "screening".

Para fins analíticos, a radiação mais importante é aquela associada às transições dos elétrons da camada K. Para análise de elementos pesados, do ponto de vista da energia da radiação emitida, as radiações da série L são convenientes.

A intensidade de contagem I_i registrada para a radiação característica E_i , que é produzida por um elemento químico i quando excitado por uma radiação com distribuição de intensidade por energias $I_0(E_0)$, pode ser calculada pela equação de Sherman (Equação 2).

$$I_i = G\varepsilon(E_i)w_i \int_{E_0=E_{ab}^i}^{E_{\max}} Q_{if}(E_0)A(E_i, E_0)R_i^j(E_i, E_k)I_0(E_0)dE_0 \quad (2)$$

Sendo w_i a fração de massa do elemento i na amostra, $\varepsilon(E_i)$ a eficiência do detector para a energia E_i , o fator $Q_{ij}(E_0)$ corresponde ao cálculo da produção fluorescente e depende de vários parâmetros os quais são frequentemente referidos na literatura como "parâmetros fundamentais" (CARNEIRO et. al., 1993).

O fator G leva em conta a geometria efetiva de excitação/detecção, $R(E_i, E_j)$ calcula a contribuição adicional à excitação do elemento i por qualquer outro elemento j presente na amostra e que pode emitir radiação característica com energia E_j maior do que a borda de absorção fotoelétrica E_{ab}^i do elemento i . O fator é significativo apenas quando os elementos j estão na fração com massa maior do que 0,01.

$A(E_i, E_0)$ corresponde à estimativa da atenuação da radiação na amostra, tanto a de excitação com energia E_0 e ângulo de incidência φ_1 quanto a fluorescente com energia E_i e que emerge sob ângulo efetivo φ_2 (Equação 3).

$$A(E_i, E_0) = \frac{1 - \exp(-\rho X [\mu(E_0)/\sin(\varphi_1) + \mu(E_i)/\sin(\varphi_2)])}{\mu(E_0)/\sin(\varphi_1) + \mu(E_i)/\sin(\varphi_2)} \quad (3)$$

Nesta equação, $\mu(E)$ representa o coeficiente de atenuação de massa eficaz na amostra com energia E e ρX a densidade superficial da amostra (g.cm^{-2}).

Para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; excitação por raios X; partículas alfa; partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos, além do processo mais utilizado até recentemente, que é através de raios X gerados em tubos.

Em um tubo de raios X, são emitidos elétrons a partir de um cátodo aquecido e acelerado através de uma diferença de potencial V a um ânodo feito de um metal de elevada pureza.

Elétrons que colidem com o ânodo têm adquirido uma energia cinética $E = V$ (eV). Se a tensão do cátodo - ânodo é de 50 kV, o elétron atinge o ânodo com uma energia de 50 keV.

Uma grande parte da energia dos elétrons é transformada em calor ao se chocar com o ânodo e uma pequena fração, produz a emissão de raios X. Dois tipos de raios X são produzidos no tubo de raios X: a radiação característica e "Bremsstrahlung".

A intensidade (fótons emitidos por segundo) com energia correspondente à linha característica é proporcional à corrente que flui através do tubo de raios X, mas não é uma função linear da alta tensão aplicada.

Nos processos onde se utilizam elétrons, prótons ou íons e também máquinas geradoras de raios X, há necessidade de se ter instrumentação eletro-eletrônica capaz de produzir altas diferenças de potencial elétrico (alta tensão), extremamente estáveis, e, portanto, são sofisticadas e caras.

Quando se emprega fontes radioativas, emissoras de partículas alfa, beta negativas, raios X ou gama de baixa energia, não há necessidade do equipamento eletro-eletrônico e essas fontes são de baixo custo e extremamente compactas, porém, limitadas pela necessidade de blindagem radiológica devido à exposição contínua (HERRERO, 2012).

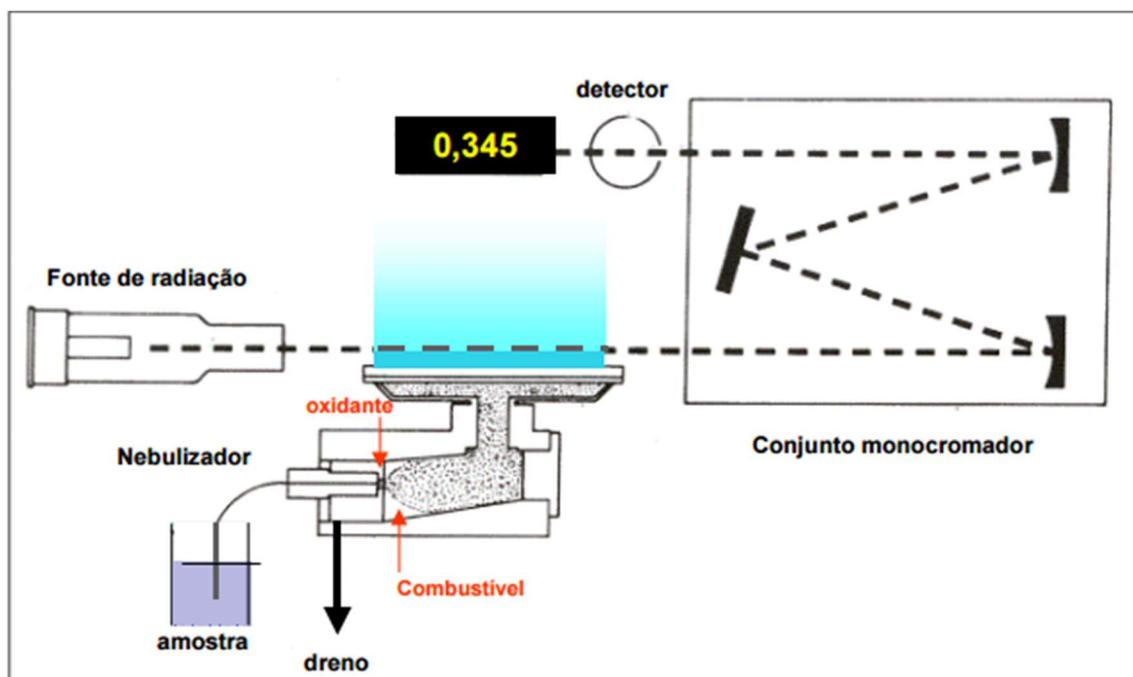
Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) e dispersão de energia (EDXRF).

No método EDXRF, os raios X são selecionados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo estes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X. Neste caso os detectores mais utilizados são os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro. O detector de Si(Li) é empregado na detecção de raios-X $K\alpha$ emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios-X L dos elementos pesados. Devido à sua baixa eficiência para raios-X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios-X emitidos por elementos leves, ou seja, de números atômicos menores que 13.

2.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Os princípios da FAAS são conhecidos desde o século passado (GONZÁLEZ, 1993), mas somente em 1955, com o trabalho de Walsh (Austrália) e Alkemade (Holanda) (ALKEMADE; MILATZ, 1955; WALSH, 1995), foi que começou a sua aplicação como técnica analítica. O método é baseado na absorção da radiação produzida em um feixe de luz de comprimento de onda específico, a partir de um emissor de intensidade constante, por um meio composto de átomos do elemento a ser determinado, presumindo um estágio anterior de vaporização e atomização do elemento de interesse, baseando-se no esquema da Figura 2.

Figura 2 - Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama.



Fonte: (HIND, 2011)

O equipamento FAAS é composto de várias partes, onde são destacadas como as mais importantes a lâmpada de catodo oco capaz de emitir a linha de ressonância espectral adequada, o meio atomizador e o detector. O sistema atomizador é projetado de uma maneira simples e reproduzível para produzir a maior quantidade possível de átomos livres, e ao mesmo tempo, garantir que a relação entre essa quantidade e a dos átomos livres na amostra seja constante.

O primeiro sistema desenvolvido e que atualmente continua a ser o mais estável, conveniente e econômico é a aspiração direta da solução por uma chama. O nebulizador e o queimador são os componentes principais. O primeiro produz um aerossol de partículas finas que fluem para o queimador, facilitando o processo na chama onde são produzidos os átomos livres gasosos no estado energético fundamental, capazes de absorver energia.

Para produzir a chama, diferentes misturas de gases são usadas, como ar/acetileno, cuja temperatura de 2.027-2.227 °C é suficiente para atomizar muitos elementos representativos e metais de transição, e óxido nitroso/acetileno, com temperatura de 2.927 °C, mistura utilizada para atomizar os elementos que formam óxidos ou outros compostos energeticamente estáveis à temperatura da chama de ar/acetileno.

O sistema de medição seleciona e processa o sinal de luz, transformando-o numa resposta quantitativa do fenômeno, que é expressa em absorbância ou diretamente, em concentração. Consiste de duas partes principais: o sistema de seleção e as fotomultiplicadoras. O sistema de

seleção escolhe adequadamente o espectro a ser processado através de monocromadores (redes de difração), para isto, é importante determinar a largura da fenda ou “slit” de entrada e saída do sinal de luz, embora a maioria dos equipamentos comerciais forneçam valores padrão. Os fotomultiplicadores detectam e ampliam o sinal, que é finalmente convertido na resposta do equipamento.

As Equações de 4 a 7 representam a medida do fenômeno físico da absorção (GRANDA; DÍAZ, 1986):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KvL} \quad (4)$$

$$\frac{I_0}{I} = e^{KvL} \quad (5)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = KvL \log e \quad (6)$$

$$A = 0.4343 KvL \quad (7)$$

Sendo L o comprimento de onda da luz, Kv o coeficiente de absorção atômica por unidade de intervalo de frequência e A a absorbância.

O coeficiente de absorção atômica integrado K é expresso conforme Equação 8.

$$K = \int_0^{\infty} Kvdv = \frac{\pi e^2}{mC} Nvf \quad (8)$$

Na Equação 5, e representa a carga do elétron, m a massa do elétron, C a velocidade da luz, f a força do oscilador, representando o número efetivo de elétrons oscilantes clássicos que, por meio de seu efeito de absorção é equivalente à absorção do átomo, para a transição eletrônica dada e Nv o número de átomos por cm^3 capazes de absorver a radiação no intervalo de frequência de ν até $d\nu$. Pode-se considerar que Nv é igual ao número de átomos total, tendo em vista que o número de átomos excitados é insignificante, mesmo a temperaturas elevadas.

A partir desta expressão, a relação entre o coeficiente de absorção e a concentração da solução a ser analisada pode ser vista claramente, pois o número total de átomos é proporcional à concentração. Decorre daí o emprego de curvas de calibração para correlacionar a absorbância e a concentração.

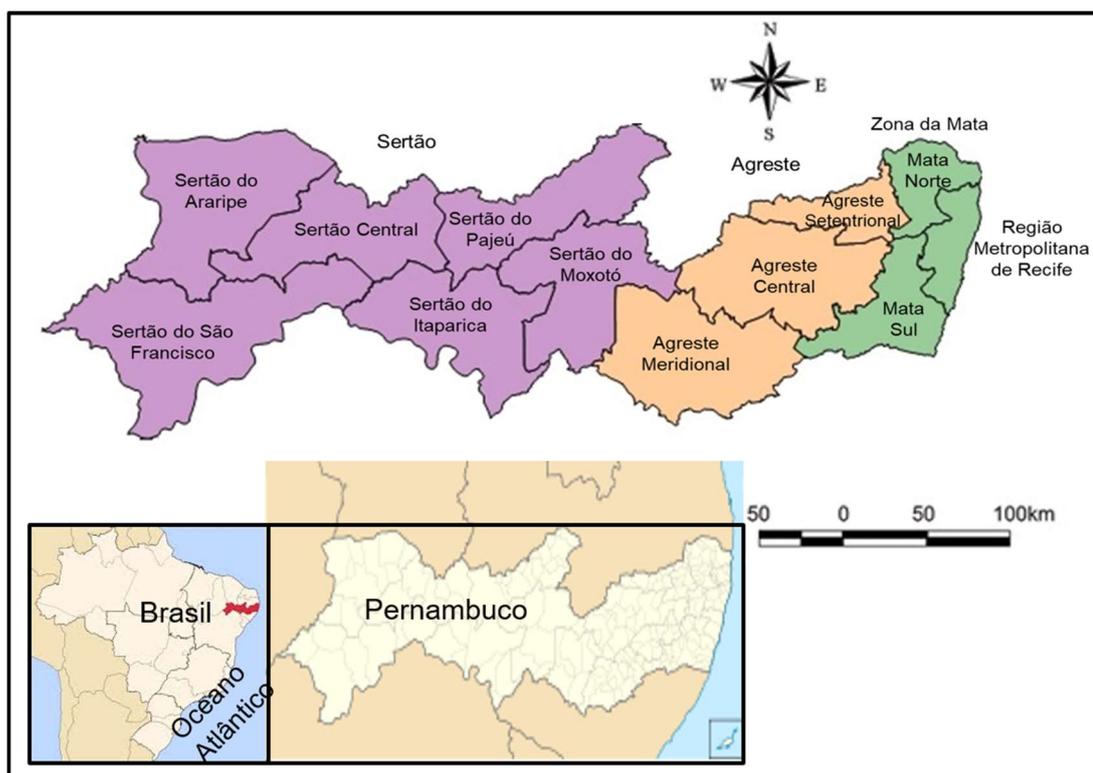
A análise qualitativa por FAAS é baseada na medida do comprimento de onda (λ) no qual ocorre a absorção que caracteriza cada elemento. Embora, existam diferentes λ em que o fenômeno ocorre para o mesmo elemento, porém, a principal linha de ressonância é aquela que caracteriza a diferença de energia mais provável que ocorre entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, linha que é distinta pela sua alta sensibilidade e por ser a mais utilizada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização da região de estudo

A área de estudo foi todo Estado de Pernambuco, localizado na região Nordeste do Brasil, que ocupa uma área territorial de 98.311,6 km² e apresenta uma população de 8.931.028 habitantes (IBGE, 2016). O estado é caracterizado por três regiões fisiográficas, Litoral-Mata, Agreste e Sertão, e doze regiões de desenvolvimento: Mata Norte, Mata Sul, Metropolitana, Agreste Setentrional, Agreste Central, Agreste Meridional, Moxotó, Itaparica, Pajeú, Sertão Central, Araripe e São Francisco (Figura 3).

Figura 3 - Divisão das três regiões fisiográficas e regiões de desenvolvimento do Estado de Pernambuco.



3.1.1 Zona da Mata

Esta área fisiográfica encontra-se na faixa litorânea da região Nordeste do Brasil, paralela ao Oceano Atlântico. Corresponde à faixa de terra que vai da costa atlântica aos primeiros contrafortes do Planalto da Borborema, sendo a menor das três regiões fisiográficas,

com uma área um pouco superior a 11.000 km², sendo esta a subdivisão mais urbanizada, industrializada e economicamente desenvolvida, concentrando a maior parte da população e o maior número de indústrias do Nordeste (PLURIANUAL, 2015). Apresenta climas tropical sub-úmido (Zona da Mata Norte) e tropical úmido (Zona da Mata Sul).

Existe uma larga produção agrícola, devido ao solo fértil e a alta precipitação pluviométrica, destacando-se as grandes propriedades de cana-de-açúcar, que ocupam 90% na área cultivada na Zona da Mata de Pernambuco. Também são produzidas várias frutas nativas como o caju, cajá, mangaba e pitanga. Outras frutas, provenientes das áreas tropicais do Oriente como graviola, jaca e manga adaptaram-se muito bem aos solos e climas da zona, destacando-se como aspecto positivo para produção da região, a estabilidade da temperatura, que em geral varia entre 25 e 30 °C.

Industrialmente, a Zona da Mata de Pernambuco também se destaca na produção de aços especiais, produtos eletrônicos, equipamentos para irrigação, barcos, navios, cascos para plataformas de petróleo, chips, softwares, automóveis, baterias e produtos petroquímicos.

Na Zona da Mata Norte, predominam os solos desenvolvidos a partir de sedimentos do Grupo Barreiras, na região dos tabuleiros costeiros, e aqueles relacionados às áreas de rochas cristalinas. Na região dos tabuleiros costeiros os principais solos são distróficos coesos, principalmente Argissolos Amarelos e Latossolos Amarelos. Em áreas de cotas mais baixas e próximas das várzeas, como por exemplo, nos arredores da cidade de Goiana, são observados solos plínticos e até mesmo Plintossolos. Nas várzeas destacam-se Gleissolos nas partes mais hidromórficas e associações compreendendo Gleissolos e Neossolos Flúvicos nas partes menos úmidas (PLURIANUAL, 2015).

Nos domínios de rochas cristalinas, entre os municípios de Aliança e Nazaré da Mata, onde o relevo varia de ondulado a suavemente ondulado, há presença marcante de gnaisses do Pré-Cambriano e os solos são predominantemente vermelhos e eutróficos pertencendo aos Argissolos Vermelhos e alguns Argissolos Vermelho-Amarelos. Entretanto, em áreas específicas, como nas imediações da cidade de Nazaré da Mata, são encontrados solos da classe dos Chenossolos Argilúvicos. A formação destes solos está correlacionada à natureza do material de origem local e às condições climáticas regionais. A vegetação torna-se mais seca em relação ao ambiente dos tabuleiros costeiros.

Na Zona da Mata Sul, região mais úmida que a Zona da Mata Norte, particularmente no contexto da Bacia Sedimentar-Vulcânica do Cabo, o relevo é bastante movimentado e varia de ondulado a fortemente ondulado. Neste ambiente, entre os municípios do Cabo e Ipojuca, os solos são predominantemente Argissolos Vermelho-Amarelos Distróficos e alguns deles

apresentam argila de atividade alta, caráter alumínico e, por vezes, horizonte plíntico (EMBRAPA, 2005). Numa proporção menor, e em áreas pontuais, ocorrem manchas de Nitossolos Vermelhos, muito provavelmente correlacionados com o material de origem de rochas básicas.

Na parte mais ao leste dos referidos municípios, são destacadas áreas com sedimentos do Grupo Barreiras, onde são formados solos distróficos coesos como os Argissolos Amarelos e Latossolos Amarelos em relevo suave ondulado e plano, com características similares aos da zona norte. Nas áreas baixas, correspondentes aos domínios das várzeas, predominam solos do tipo Gleissolos e, em menor proporção, alguns Neossolos Flúvicos e Cambissolos.

Cumprе salientar que ao longo de toda planície costeira (baixada litorânea), desde a Zona da Mata Norte até a Mata Sul, ocorrem grandes domínios de Espodossolos Hidromórficos associados com Neossolos Quartzarênicos. Já nas desembocaduras dos rios, onde as águas doces se misturam com as salgadas, é comum vegetação de mangue. Nestas áreas, em escalas generalizadas, tradicionalmente são mapeados os denominados solos de mangue (BARBOSA et al., 2012).

3.1.2 Agreste

O Agreste encontra-se entre a Zona da Mata e o Sertão e apresenta uma extensão um pouco superior a 24.000 km², localizando-se quase inteiramente sobre o Planalto da Borborema, relevo mais representativo do Estado, apresentando climas que vão do tropical úmido da Zona da Mata ao semiárido no Sertão (IBGE, 2016). Tem uma vegetação rasteira (mirtáceas, combretáceas, leguminosas e cactáceas, entre outras famílias de plantas). Tecnicamente, o Agreste junto ao Sertão fazem parte do bioma Caatinga.

No Agreste predominam propriedades rurais onde se desenvolvem a policultura e a pecuária leiteira. Seus produtos abastecem o maior mercado consumidor do Nordeste (Zona da Mata), que apresenta economia diversificada, com produção de hortaliças, frutas, ovos, leite e seus derivados, além de gado de corte e aves.

Possui solos profundos (latossolos e argissolos), mas também tem solos Neossolos Litólicos, Neossolos Regolíticos e Planossolos; com relevo extremamente variável, associados a solos rasos (litossolos), solos relativamente férteis, vegetação variável com predominância de vegetação caducifólia (decídua). É uma área sujeita a secas, cuja precipitação pluviométrica varia entre 600 a 900 mm.ano⁻¹. A estrutura geológica predominante é a cristalina, sendo

responsável, junto com o clima semiárido, por formações abruptas (pedimentos e pediplanos) (LACERDA, 1962).

O vertente sul tem chuvas mais abundantes, solos mais profundos, mais vegetação florestal, água permanente, agricultura intensa e população adensada. O vertente norte, ao contrário, apresenta chuvas muito escassas. É essa depressão seca que secciona o Agreste em três partes: a meridional, a central e a setentrional.

A região agreste meridional é composta por 26 municípios. As atividades agrícolas e a pecuária, o comércio, o turismo, o artesanato e a floricultura, são expressões econômicas da região. Sua produção agrícola envolve café, mandioca e lavouras alimentares (VANA; SILVA, 2011).

A região central é composta por 26 municípios, onde se destaca Caruaru, que, distando apenas 132 km do Recife, é o município com maior população. Sua polarização é expressa através de sua função comercial, também comprovada pela presença de indústrias de bens de consumo e pelo artesanato.

A região setentrional é composta por 19 municípios. Ao lado da fruticultura, o cultivo de hortaliças e cana-de-açúcar, da caprinocultura e da pecuária de leite, destaca-se o Pólo de Confeções do Agreste Pernambucano, onde Santa Cruz do Capibaribe distingue-se na produção de confeções e artefatos e Toritama, na produção de jeans, respondendo por mais de 16% da produção nacional. Destaca-se também a produção de móveis e o turismo (VIAGEM et al., 2010).

3.1.3 Sertão

Localiza-se inteiramente no semiárido do Estado. Possui uma vasta extensão territorial, abrangendo cerca de 63.000 km² (IBGE, 2016). É a maior zona geográfica de Pernambuco, sendo uma região onde há escassez de chuvas, devido à retenção de parte das precipitações pluviais no Planalto da Borborema e correntes de ar seco provenientes do sul da África. O período chuvoso é restrito a cerca de quatro meses do ano, sendo que periodicamente, as chuvas podem ficar abaixo da média ou até mesmo acima desta. As médias de precipitações pluviométricas variam entre 600 mm.ano⁻¹ e 800 mm.ano⁻¹, mas em trechos podem ser menores que 500 mm.ano⁻¹. O cultivo de uvas de excelente qualidade fez surgir à indústria do vinho, que exporta para vários países.

Os solos, em sua maior extensão, são rasos e às vezes até inexistentes nos grandes afloramentos rochosos. Seus principais tipos são o Luvissole, os Planossolos, os Neossolos

Litólicos e Regolíticos, Argissolos e Latossolos (PLURIANUAL, 2015). A vegetação nativa predominante é a caatinga, que ainda ocupa cerca da metade da área.

A economia agrícola do sertão é caracterizada por atividades pastorais, predominando a criação extensiva de gado bovino e de pequenos ruminantes (caprinos e ovinos), a produção de grãos (milho e feijão) e mandioca nas áreas mais úmidas. A cana-de-açúcar é cultivada apenas nos brejos de altitude, como o de Triunfo. No vale do rio São Francisco, na cidade de Petrolina desenvolve-se a agricultura de irrigação, com cultivo de manga, melão, mamão e uva, que abastecem o mercado interno e externo.

A zona do Sertão é dividida em seis regiões de desenvolvimento: Pajeú, Moxotó, Itaparica, Central, Araripe e São Francisco. A região do Sertão do Pajeú é composta por 17 municípios. Dentre as principais cidades, estão Serra Talhada, com maior centro urbano da Região e Afogados da Ingazeira, com atividades voltadas para os setores da indústria, da construção civil, comércio, serviços médicos, educação superior e atividades da agropecuária (CONDEPE/FIDEM, 2006).

O sertão do Moxotó é composto por 7 municípios. Na economia regional, são destacadas caprinocultura, vinocultura, apicultura, fruticultura e a horticultura irrigada, fábricas de doce e o pólo de artesanato.

O sertão de Itaparica é constituído por 7 municípios. A presença da hidroelétrica Luis Gonzaga é o diferencial da economia regional, além dos projetos de reassentamentos de Petrolândia (Barreiras, Icó, Mandantes e Apolônio Sales) e em Belém do São Francisco (Manga de Baixo), da caprinocultura, hortifruticultura irrigada e piscicultura.

O sertão Central é composto por 8 municípios. Apresenta clima semiárido, com temperaturas elevadas, chuvas escassas e mal distribuídas, rios temporários e vegetação xerófila (vegetação adaptada à aridez). Sua atividade econômica é baseada na pecuária extensiva e lavouras de subsistência. A cidade mais importante é Salgueiro, por ser a mais populosa e dispor de um pequeno grupo de indústrias de beneficiamento de couro.

O sertão do Araripe é composto por 10 municípios. A região distingue-se pela exploração e beneficiamento da gipsita no Pólo Gesseiro. Segundo o Sindicato da Indústria do Gesso de Pernambuco, a produção de gesso em 2008, atingiu 5,5 milhões de toneladas. O Pólo apresenta 139 indústrias de calcinação e 726 indústrias de pré-moldados, que geram 13.200 empregos diretos e cerca de 66.000 empregos indiretos. São relevantes também, na economia regional, a apicultura, a caprinocultura e a bovinocultura de corte e leite.

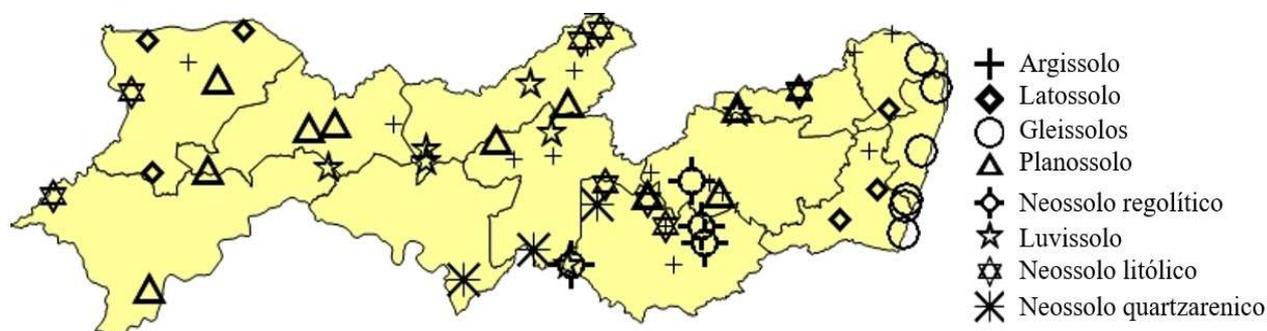
O sertão do São Francisco é constituído por 7 municípios. A economia da Região é uma das mais dinâmicas, devido à fruticultura irrigada, a vitivinicultura, a exportação de uva, manga

e vinhos, a caprinovinocultura, o comércio, os serviços, a logística, a cultura, o artesanato e a gastronomia (CONDEPE/FIDEM, 2006; PLURIANUAL, 2015).

3.2 Características das principais classes de solos

Uma vista geral das classes taxonômicas dos solos em cada ponto amostral consta na Figura 4. Essas classes são representadas por siglas, correlacionando-as com a descrição na legenda geral.

Figura 4 - Mapa de solos do Estado de Pernambuco.



Os Argissolos apresentam um evidente incremento no teor de argila do horizonte superficial. São de profundidade variável, desde forte a imperfeitamente drenados, de cores avermelhadas ou amareladas, e mais raramente, brunadas ou acinzentadas. Apresentam acidez de forte a moderada (EMBRAPA, 2006).

Os Gleissolos compreendem solos hidromórficos, permanente ou periodicamente saturados por água, salvo se artificialmente drenados. A água permanece estagnada internamente, ou a saturação é por fluxo lateral no solo. Em qualquer circunstância, a água do solo pode se elevar por ascensão capilar, atingindo a superfície. Apresentam cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas, devido à redução e solubilização do ferro, permitindo a expressão das cores neutras dos minerais de argila, ou ainda a precipitação de compostos ferrosos. Ocasionalmente podem ter textura arenosa (areia ou areia franca) somente nos horizontes superficiais.

Os Latossolos variam de fortemente a bem drenados. São normalmente muito profundos. Têm cores variando desde amarelas ou mesmo bruno-acinzentadas até vermelho-escuro-acinzentadas dependendo da natureza, forma e quantidade dos constituintes minerais - principalmente dos óxidos e hidróxidos de ferro. São, em geral, solos fortemente ácidos (EMBRAPA, 2006).

Os Neossolos Litólicos são solos muito pouco evoluídos, rasos, com profundidades inferiores a 50 cm. Apresentam grandes quantidades de minerais primários em relação às outras classes, ou seja, possuem reserva de nutrientes, mas eles estão pouco disponíveis às plantas.

Os Neossolos Quartzarênicos são solos pouco evoluídos, muito arenosos, excessivamente drenados, com baixa capacidade de retenção de água e de nutrientes. Apresentam baixa fertilidade e ocorrem em relevo de plano a suave ondulado.

Os Luvisolos variam de bem a imperfeitamente drenados, sendo normalmente pouco profundos (60 a 120 cm). São moderadamente ácidos a ligeiramente alcalinos com coloração avermelhada, amarelada e menos freqüentemente, brunada ou acinzentada (IBGE, 2015).

Os Neossolos Regolíticos são solos pouco desenvolvidos, pouco profundos a profundos, de textura normalmente arenosa, que pode ser até cascalhenta. Às vezes apresentam fragipã, uma camada endurecida, que dependendo da profundidade pode vir a ser uma limitação para o uso agrícola. Possuem fertilidade natural baixa.

Os Planossolos compreendem solos minerais imperfeitamente ou mal drenados. São ácidos na superfície e neutros na subsuperfície. Grande parte desses solos possui alta saturação por sódio, conferindo-lhes características de solo salino (EMBRAPA, 2006).

3.2.1 Divisão pelo uso e classes do solo

Para a amostragem, levou-se em conta a divisão do estado em regiões fisiográficas, as principais classes de solo presentes em cada região e o tipo de uso e cobertura vegetal existente. Em cada uma destas regiões foram alocados pontos em função dos quatro tipos principais de usos e coberturas da terra (vegetação nativa densa e aberta, agricultura e pastagem) e das principais classes de solo, de forma que estas abrangessem mais de 70% da área de cada região. Em cada região, para cada combinação de cobertura e solo foram escolhidos três pontos amostrais, tomados como repetições (Tabela 5).

A Tabela 5 apresenta o detalhamento das regiões, incluindo o percentual de cobertura dos solos mais representativos do Estado de Pernambuco. Na região da Zona da Mata foram realizadas coletas em três classes de solos e em quatro tipos de uso de cobertura da terra. Para a região do Agreste, foram recolhidas amostras em quatro classes de solo, com quatro tipos de cobertura. No Sertão, foram coletadas amostras em seis classes de solos, com quatro tipos de cobertura.

Tabela 5 - Regiões dos solos coletados no Estado de Pernambuco, classes e usos da terra.

Classe de solo	Uso e cobertura do solo
Zona da Mata	
Argiloso (51%)	Mata densa
Latosolo (19%)	Mata aberta
	Cana-de-açúcar
Gleissolo (9%)	Pastagem
Agreste	
Neossolos Litólicos (25%)	Caatinga densa
Planossolo (24%)	Caatinga aberta
Argissolos (20%)	Agricultura
	Pastagem
Neossolos Regolíticos (12%)	
Sertão	
Neossolo Litólico (22%)	
Planossolo (15%)	Caatinga densa
Neossolos Quartzarênicos (14%)	Caatinga aberta
	Agricultura
Luvissolo (13%)	Pastagem
Argissolo (12%)	
Latosolo (9%)	

Fonte: EMBRAPA (2006).

3.3 Coleta das amostras de solo

As coletas das amostras de solo foram realizadas obedecendo aos procedimentos estabelecidos pela EMBRAPA (2009), como parte do projeto “Estoque vertical de carbono orgânico estável em diferentes solos, biomas e uso da terra no Estado de Pernambuco”, financiado pela Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE). A Figura 5 mostra os pontos amostrais.

Figura 5 - Área de estudo e pontos amostrais.



Fonte: adaptado do Google Maps (2017).

Para o levantamento prévio das áreas representativas de Pernambuco, foram utilizados dados já existentes, por meio da junção de mapas e outros produtos de trabalhos recentes. A identificação das áreas representativas para a amostragem das classes de solo em cada região foi baseada no ZAPE (Zoneamento Agroecológico de Pernambuco) (EMBRAPA, 1998). O ZAPE contempla de forma integrada informações sobre solos, clima e recursos hídricos, considerando-se as “manchas” dos principais tipos de solos presentes em cada região na escala de 1:100.000.

Para a identificação das áreas de cobertura vegetal e uso do solo nas regiões do Agreste e Sertão, foram utilizados dados do Projeto PROBIO - Levantamento da cobertura vegetal e do uso do solo do bioma caatinga (PROBIO, 2007). Este projeto, realizado na escala 1:100.000, com base em imagens do sensor Landsat 7 ETM+ do ano 2002, foi atualizado com base em imagens dos sensores CBERS 2 e CBERS 2B, de 2008 a 2010.

O mapeamento do uso e a cobertura das terras do bioma Mata Atlântica (Zona da Mata) foi feito com base em dados primários, utilizando-se, também, as imagens mais recentes dos sensores da série CBERS. A geração das classes de uso (matas densas e abertas, caatingas densas e abertas, agricultura e pastagem) foi feita pela interpretação visual, considerando tonalidade, textura, cor e forma, com base em imagens da época chuvosa e da época seca, acompanhadas por uma validação de campo.

A cobertura de solo do tipo mata, apresenta duas fitofisionomias, densa e aberta, as duas remanescentes de mata nativa dos tipos florestas perenifólias, subperenifólias, caducifólias e subcaducifólias. Quando a cobertura é densa, a vegetação é densa sem qualquer exploração ou interferência antrópica, quando aberta, a vegetação é pouco densa e/ou aberta, devido a suas características naturais e/ou interferência antrópica.

Nos solos com prática agrícola intensiva, na região da Zona da Mata, predomina o cultivo de cana-de-açúcar em plantio convencional, com o preparo do solo realizado com aração e gradagens. Nesse sistema, o controle das plantas daninhas é feito com a aplicação de herbicidas e/ou capina manual e adubação é realizada com fertilizantes químicos.

No Agreste e Sertão predominam a agricultura de subsistência com cultivos de milho, feijão, mandioca e palma. A adubação com fertilizantes químicos nesse sistema é praticamente inexistente e as culturas podem ser adubadas com esterco de curral.

A grande maioria das pastagens é natural, conduzidas sob pastejo contínuo de bovinos e/ou caprinos em regime intensivo ou semi-intensivo, e na maioria dos casos, sem aplicação de fertilizantes inorgânicos ou orgânicos.

Em cada ponto foram coletadas amostras em camadas distintas e padronizadas (0-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm de profundidade), totalizando 316 amostras extraídas de 92 pontos. Como procedimento de referência para as coletas de solo nos diferentes horizontes, foram abertas trincheiras de 0,7 x 0,7 m x 1,0 m, conforme recomendação da EMBRAPA (EMBRAPA, 2009). As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos, etiquetadas e encaminhadas ao laboratório de Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE.

3.4 Tratamento das amostras

As amostras de solo foram secas ao ar e posteriormente tamisadas para passar em peneira de 2 mm, desprezando-se a fração grosseira. Em seguida, foram maceradas em almofariz de ágata com redução da granulometria para passar por peneira de 75 μm (ABNT/ASTM 200).

A determinação da umidade foi feita pesando 0,1 g de cada amostra, fazendo uso de estufa a uma temperatura de 105 °C, até obtenção de peso constante.

Para a determinação do teor de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas frações disponíveis foi utilizado o procedimento de extração sequencial com base no protocolo descrito no Programa BCR (URE et al., 1993). Os procedimentos utilizados para o tratamento das amostras foram divididos em quatro etapas:

(a) Primeira etapa: íons trocáveis e ligados a carbonatos

Nesta etapa, foram misturados em recipientes de polietileno 1,0 g de cada amostra de solo com 40 mL de solução de ácido acético (HOAc) 0,11 mol.L⁻¹. A suspensão foi agitada durante 16 horas à temperatura ambiente. Após este período, o conteúdo dos recipientes de polietileno

foi transferido para tubos e foram centrifugados. Após a centrifugação, o sobrenadante foi extraído e armazenado no refrigerador a 4 °C até a análise. Os resíduos foram lavados com 20 mL de água ultrapura proveniente de um sistema MilliQ (resistividade de 18,0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e centrifugados durante 10 min. A água de lavagem foi descartada, tomando-se o cuidado de evitar perdas de resíduos sólidos agregados aos recipientes.

(b) Segunda etapa: elementos unidos a óxidos de Fe-Mn

No resíduo de cada amostra resultante da primeira fase, foram adicionados 40 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol.L⁻¹, acidificada com HNO₃ até pH 1,5, agitando-se a mistura durante 16 horas à temperatura ambiente, operando-se de forma semelhante à primeira fase, e separando-se o extrato do resíduo centrifugado. O sobrenadante foi extraído e armazenado no refrigerador a 4 °C até a análise. O resíduo foi lavado, tal como foi explicado na primeira etapa.

(c) Terceira etapa: elementos ligados à matéria orgânica

Considerando o tratamento por amostra, ao resíduo da segunda etapa foram adicionados 10 mL de H₂O₂ 8,8 mol.L⁻¹ (30 v.v⁻¹), e aguardou-se que ocorresse o ataque químico à temperatura ambiente durante uma hora, agitando-se manualmente de forma ocasional para facilitar a reação. A digestão continuou durante o período de 1 (uma) hora, em banho termostaticado a 85 °C, aumentando-se a temperatura do banho até cerca de 99-99,8 °C para reduzir o volume a poucos mililitros. Em seguida, foram acrescentados 10 mL de H₂O₂ com o recipiente coberto, procedendo-se o aquecimento em banho termostaticado a 85 °C por mais 1 hora.

Ao término deste tempo, e com o recipiente aberto, a temperatura do banho foi aumentada, evaporando-se a amostra até secar. Em seguida, foram adicionados ao resíduo 50 mL de C₂H₇NO₂ 1 mol.L⁻¹, e a mistura foi agitada durante 16 horas à temperatura ambiente. Ao fim desta etapa, o resíduo foi separado em centrífuga conforme mencionado nas etapas anteriores, armazenando-se o extrato no refrigerador a 4 °C até a análise.

(d) Quarta etapa: elementos unidos à fase residual

Nesta etapa, o resíduo preparado na terceira fase foi transferido para um recipiente de Pyrex evitando-se qualquer perda e nele foram adicionados 7 mL de HCl 12 mol.L⁻¹ e 2,3 mL de HNO₃ 15,8 mol.L⁻¹, aguardando a digestão à temperatura ambiente durante 16 horas.

A temperatura da mistura foi elevada gradualmente com placa de aquecimento durante 2 h, até entrar em ebulição. Após o resfriamento do recipiente até a temperatura ambiente, os resíduos foram filtrados, transferidos para frascos volumétricos de 25 mL e o volume completado com HNO₃ (2 v.v⁻¹).

3.4.1 Reagentes analíticos e procedimentos de calibração

Todos os reagentes utilizados para todas as medidas foram de pureza analítica. Em todos os casos, a água usada foi do tipo destilada e desionizada, grau 2, com condutividade inferior a 0,05 μS.cm⁻¹ (ISO, 1987).

3.5 Métodos analíticos

3.5.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

O equipamento utilizado neste estudo foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia, modelo EDX 720 da Shimadzu, que consiste num tubo de ródio para geração de raios X, uma câmara vedada para análise de amostras em atmosfera de vácuo e um detector de Si(Li) para medir a radiação induzida. Após as calibrações de energia e resolução, foi medido um padrão interno com concentrações conhecidas (Cr: 70,5%; Mn: 1,32%; Mo: 0,40%; Ni: 7,62%) fornecido pela Shimadzu.

Para obter as curvas analíticas, 1,0 g (4 mm de espessura) dos materiais de referência certificados SRM 1646a “Estuarine Sediment”, SRM 1944 “New York/New Jersey Waterway Sediment”, SRM 2709 “San Joaquin Soil”, SRM 2710 “Montana Soil”, e SRM 2711 “Montana Soil”, bem como os materiais de referência IAEA SL-1 “Lake Sediment” e IAEA Soil-7 “Trace Elements in Soils”, foram transferidos para recipientes de polietileno, vedados em suas extremidades com filme de polipropileno, uma condição adotada especificamente para a análise no EDXRF.

Antes das análises químicas, a inspeção do recipiente assegurou que a superfície de todas as amostras analisadas era plana. Todos os materiais de referência foram submetidos a uma atmosfera de vácuo (inferior a 30 Pa) para medir a radioatividade induzida, cujas medidas foram padronizadas em 300 segundos, com tempo morto máximo de 35%.

Para analisar Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti e Zn, a voltagem foi ajustada para 50 kV e para determinar Al, Ca, K, Mg e Si, foi utilizada 15 kV. Um filtro de molibdênio foi usado para medir Fe, Mn, Sr e Zn, um filtro MoNi para Pb, um filtro de Al para Mg e um filtro de Ti para Ni. Os resultados foram expressos em peso seco. Foi realizada uma calibração no EDXRF utilizando o padrão SUS (SHIMADZU, 2006) para avaliação.

As faixas de concentrações dos elementos analisados nos materiais de referência disponíveis no laboratório estão na Tabela 6. O número de porções teste utilizados (no máximo 7) foi selecionado de acordo com o desvio (valor máximo de 15%) entre os valores obtidos e calculados para cada analito. No caso da CRM IAEA Soil 7, obteve-se uma concentração tendenciosa para Al, Ca, Mg, Si e Sr, mais provavelmente associada à não homogeneidade da distribuição do elemento químico no material, que foi excluído da análise de dados (Tabela 6).

Para avaliar o desempenho do EDXRF na obtenção das curvas analíticas, foram realizadas regressões lineares múltiplas relacionando a intensidade do sinal e as concentrações (média = 0, desvio padrão = 1) para todos os elementos químicos analisados.

A incerteza analítica foi estimada pela combinação de fontes individuais de incerteza devido à precisão e veracidade, de acordo com o guia EURACHEM (EURACHEM, 2012). O desvio padrão da intensidade corrigida foi considerado a principal incerteza analítica para a precisão, enquanto o desvio padrão entre as concentrações calculadas e certificadas foi uma boa estimativa da fonte de incerteza analítica. As incertezas analíticas foram expandidas ao nível de confiança de 95% ($k = 2$).

Para avaliar o procedimento analítico, as porções de teste independentes (1,0 g) de SRM 2709 e IAEA-SOIL-7 foram também analisadas com as amostras de solo. A validade da estimativa da incerteza expandida, associada a cada resultado analítico, foi expressa em termos do Número E_n (Equação 9) O intervalo adequado para os resultados dos materiais de referência foi considerado entre -1 e 1 como recomendado pela ISO 13528 (ISO, 2005).

$$E_n = \frac{(x_{obs} - x_{ref})}{\sqrt{(U_{obs})^2 - (U_{ref})^2}} \quad (9)$$

Onde: X_{obs} e X_{ref} é o valor obtido e valor certificado na análise da amostra, U_{obs} e U_{ref} são as incertezas analíticas expandidas, em nível de confiança de 95%.

Tabela 6 - Faixas de concentração dos elementos químicos presentes em materiais geológicos de referência disponíveis no CRCN-NE.

Analito	Faixa de concentração (mg.kg⁻¹)	Número de padrões utilizados para as curvas analíticas
Al	22.900 - 75.000	6
Ca	5.190 - 163.000	6
Fe	20.080 - 67.400	7
K	8.640 - 24.500	7
Mg	3.880 - 15.100	6
Mn	235 - 10.100	7
Ni	14 - 88	7
Pb	12 - 5.532	7
Si	180.000 - 400.000	6
Sr	68 - 245	6
Ti	2.830 - 5.170	7
Zn	49 - 6.950	7

3.5.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

No estudo de disponibilidade, os metais foram determinados com a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, utilizando-se um equipamento VARIAN®, modelo Spectr AA-220FS. Na Tabela 7, são apresentados os principais parâmetros instrumentais que foram usados nas determinações. A correção de fundo foi realizada utilizando uma lâmpada de cátodo oco de deutério. Foi utilizado acetileno como gás combustível e Ar como oxidante.

Tabela 7 - Parâmetros operacionais de FAAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Oxidante	Slit (nm)	Correção de fundo
Cd	228,8	Ar	0,5	Sim
Cr	357,8	Ar	0,2	Não
Cu	324,8	Ar	0,5	Não
Ni	232,0	Ar	0,2	Sim
Pb	217,0	Ar	1,0	Sim
Zn	213,9	Ar	1,0	Sim

Fonte: (AGILENT, 2012).

Para a quantificação dos metais foram preparadas curvas de calibração, feitas a partir da diluição de soluções estoque de $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de cada metal (Spectrosol da empresa Merck, Darmstadt, Germany). As faixas de concentrações das curvas foram $0,53\text{-}2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para Cd e Zn, e $0,11\text{-}2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para Cr, Cu, Ni e Pb.

A eficiência do método de extração sequencial foi avaliada utilizando-se o CRM BCR- 701 (lake sediment), que possui valores certificados para as frações disponíveis e valores informativos para análise direta do material.

3.6 Avaliação do aporte de metais pesados

O desenvolvimento dos métodos de processamento estatístico dos resultados tem sido uma premissa fundamental do progresso na resolução de problemas em aplicações ambientais. No entanto, é essencial enfatizar que ignorar ou subestimar a natureza dos contaminantes analisados pode levar a interpretações erradas. A evolução na interpretação dos resultados analíticos até chegar a conclusões deve necessariamente, passar pela avaliação abrangente dos contextos ambientais estudados.

3.6.1 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) pode ser utilizado para diferenciar entre os metais provenientes das atividades humanas e aqueles de procedimento natural, e avaliar o grau de influência antropogênica.

Uma das técnicas que muitas vezes foram aplicadas é a normalização de um elemento testado contra um de referência. Aqui surgiu uma questão sobre qual elemento pode ser escolhido como elemento de referência.

Um elemento de referência é muitas vezes conservador, sendo os mais comumente usados: Al, Fe, Mn, Sc, Ti (GOMES et al., 2009). YONGMING et al. (2006) utilizou Mn para cálculos de FE em um estudo de poeiras urbanas de Xi'an, China Central. ABRAHIM; PARKER (2008) propuseram Fe como um elemento normalizante aceitável a ser utilizado no cálculo do fator de enriquecimento, uma vez que consideravam que a distribuição de Fe não estava relacionada a outros metais pesados.

O Fe geralmente tem uma concentração natural relativamente alta, e, portanto, não é esperado que seja substancialmente enriquecido de fontes antropogênicas em solos e sedimentos. Portanto, espera-se que Fe seja um elemento conservador e possa ser escolhido como elemento de referência. Os valores de referência utilizados foram os valores de Chen (1991). Foi utilizada a Equação 10 para fazer o cálculo.

$$FE = (C_i/C_r)/(B_i/B_r) \quad (10)$$

C_i e C_r são as concentrações do metal analisado e do metal de referência na amostra de solo, respectivamente, enquanto B_i e B_r são as concentrações de fundo do metal analisado e do metal de referência em solos não poluídos, respectivamente. Com base nos valores obtidos de FE, o nível de carga ou categoria de contaminação foi definido, seguindo a classificação proposta por Malkoc e Koparal (2010) (Tabela 8).

Tabela 8 – Valores do Fator de Enriquecimento (FE) e qualidade dos solos.

Classes	Qualidade dos solos
FE < 2	Enriquecimento baixo
FE = 2 – 5	Enriquecimento moderado
FE = 5 – 20	Enriquecimento significativo
FE = 20 – 40	Enriquecimento muito alto
FE > 40	Enriquecimento extremamente alto

Fonte: MALKOC; KOPARAL (2010).

Considera-se que o valor do $FE \leq 2$ é devido à contribuição natural, enquanto que $FE > 2$ demonstra que o aporte é de fonte antrópica ou de algum processo natural.

3.6.2 Índice de poluição de Nemerow

O estado geral de poluição dos solos superficiais pelos metais foi avaliado pelo índice de poluição de Nemerow (PI_N), representado na Equação 11 (HU et al., 2013), usando como critério de avaliação da qualidade do solo Hu et al. (2013).

$$PI_N = \sqrt{((PI_{ave}^2 + PI_{max}^2)/2)} \quad (11)$$

$PI = C_i/S_i$, C_i é a concentração medida do i -ésimo metal, S_i é o padrão requerido do i -ésimo metal, os valores de S_i foram baseados nas concentrações médias de solos de Estados Unidos (CHEN, 1991). PI_{ave} e PI_{max} são os índices de poluição médio e máximo dos metais individuais, respectivamente.

A qualidade do ambiente do solo foi classificada em cinco classes de índice de poluição de Nemerow: $PI_N < 0,7$, de domínio da segurança; $0,7 \leq PI_N < 1,0$, domínio precaução; $1,0 \leq PI_N < 2,0$, ligeiramente poluído; $2,0 \leq PI_N < 3,0$, moderadamente poluído; e $PI_N > 3,0$, poluído. O uso de mapas de distribuição espacial com o índice de poluição de Nemerow permite a avaliação visual da qualidade ambiental do solo de todos os pontos amostrados.

3.6.3 Análise multivariada

A análise multivariada funciona como ponte entre a informação analítica (que consiste numa matriz de N resultados ou certos elementos e M amostras analisadas) e a interpretação ambiental desejada. Os principais objetivos da análise multivariada são a exploração de dados, a geração e verificação de hipóteses e a redução de dados. Supõe-se que, dentro dos dados, ocorre certa estrutura, que é condicionada pela (e deve refletir) existência de um processo ou fenômeno.

Para a comparação dos dados, torna-se necessário uma redução das inter-relações entre os dados de amostragem, apenas aqueles que são relevantes para o fenômeno em estudo. Por conseguinte, é necessário reduzir o número de variáveis.

É importante destacar o fato de que o conceito de maior informação relaciona-se com a elevada variabilidade ou variância. Quanto maior for a variabilidade dos dados (variância) considera-se que existe maior informação.

Entre as técnicas mais utilizadas está a Análise de Componentes Principais (PCA), que é um procedimento matemático que transforma um conjunto de variáveis, provavelmente correlacionadas em um conjunto menor de variáveis não correlacionadas chamadas componentes principais. O primeiro componente principal explica a maior variabilidade possível entre os dados, e cada componente subsequente, explica a maior variabilidade possível restante, não explicada pelos componentes anteriores (KRZYSZTOF; DANUTA, 2003).

Na comparação dos dados, é necessário evitar que as diferenças entre os intervalos de concentração de diferentes elementos imponham uma influência ou peso diferente no tratamento dos resultados. Um dos procedimentos mais usados para igualar o peso das variáveis, constitui a transformação de seus valores em variáveis padronizadas. Este processo é chamado de Normalização. Os principais componentes obtidos a partir das variáveis padronizadas são chamados fatores, e os coeficientes das combinações lineares são chamados cargas fatoriais, que são representados por elementos com alguma correlação entre si.

Para melhorar a interpretação dos resultados, muitas vezes são aplicadas técnicas de rotação de fatores. Rotação significa uma mudança dos eixos de referência sobre a origem, até que outra posição seja alcançada. O efeito de rotação é para redistribuir a variância e obter um padrão de fatores com maior significado.

A rotação utilizada neste trabalho é chamada Varimax com normalização de Kaiser. O método Varimax maximiza a soma das variâncias das cargas requeridas da matriz de fatores. Esta rotação é a que permite obter cargas mais extremas (perto de -1 ou +1) e outras cargas próximas a 0. O interesse desta rotação é permitir interpretar mais facilmente os fatores, ao indicar uma associação positiva ou negativa evidente entre as variáveis e o fator (ou uma ausência de associação quando o valor for próximo de 0), mostrando, portanto, a maneira mais clara de separar os fatores. A interpolação é executada de forma contínua de um ponto para outro de acordo com a regra $1/r^3$ (onde r , é a distância entre os pontos).

O processamento estatístico dos resultados analíticos foi realizado através da aplicação dos vários métodos descritos, com o objetivo de reduzir o número de variáveis e identificar possíveis fontes de contaminação, utilizando o software comercial para processamento de dados e análise multivariada SPSS versão 15.0.

3.6.4 Mapas de concentração

A partir dos valores de concentração dos elementos, foram montados mapas de contorno. Estes mapas agrupam os dados em classes separadas, permitindo uma melhor avaliação visual

da área de estudo. Os mapas foram elaborados usando programas estatísticos adequados como o Golden Software Surfer versão 9.8.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados em primeiro lugar, os resultados obtidos na implementação da metodologia de EDXRF para análise de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn. Para isso, foram elaboradas curvas de calibração com CRM (SRM 1646a, SRM 1944, SRM 2709, SRM 2710, SRM 2711, IAEA SL-1 e IAEA Soil-7) cujo objetivo foi avaliar a linearidade do método através da comparação do resultado obtido com o certificado.

Após a validação do procedimento analítico, serão mostrados os resultados obtidos nas amostras de solos de Pernambuco, comparando os resultados com solos de referência de outros países, além disso, serão comparados os conteúdos de metais pelo uso do solo (fragmento florestal, agricultura, plantação de cana-de-açúcar e solo urbano).

Serão também apresentados diferentes critérios para a avaliação da poluição (Fator de Enriquecimento e o Índice de poluição de Nemerow), além da análise estatística multivariada com o objetivo de identificar possíveis fontes de contaminação ambiental.

Finalmente, foi realizado um estudo da fração disponível dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos de Pernambuco, usando a amostra de referência BCR-701 para a comprovação dos resultados.

4.1 Curvas de calibração e incertezas

As curvas de calibração obtidas com EDXRF para os diferentes metais analisados são apresentadas na Figura 6. Apesar dos possíveis problemas de heterogeneidade e auto-absorção, que são típicos na análise por EDXRF para amostras sólidas (MARGUÍ; GRIEKEN, 2013), conseguiu-se traçar as curvas analíticas para o Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn.

As relações lineares entre a intensidade do sinal e a concentração dos elementos químicos foram comprovadas pelos coeficientes de regressão (R^2), com valores superiores a 0,99 (Figura 6), mesmo quando foram utilizados materiais de referência diferentes.

Figura 6 (a) - Curvas analíticas de EDXRF (Intensidade vs. Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

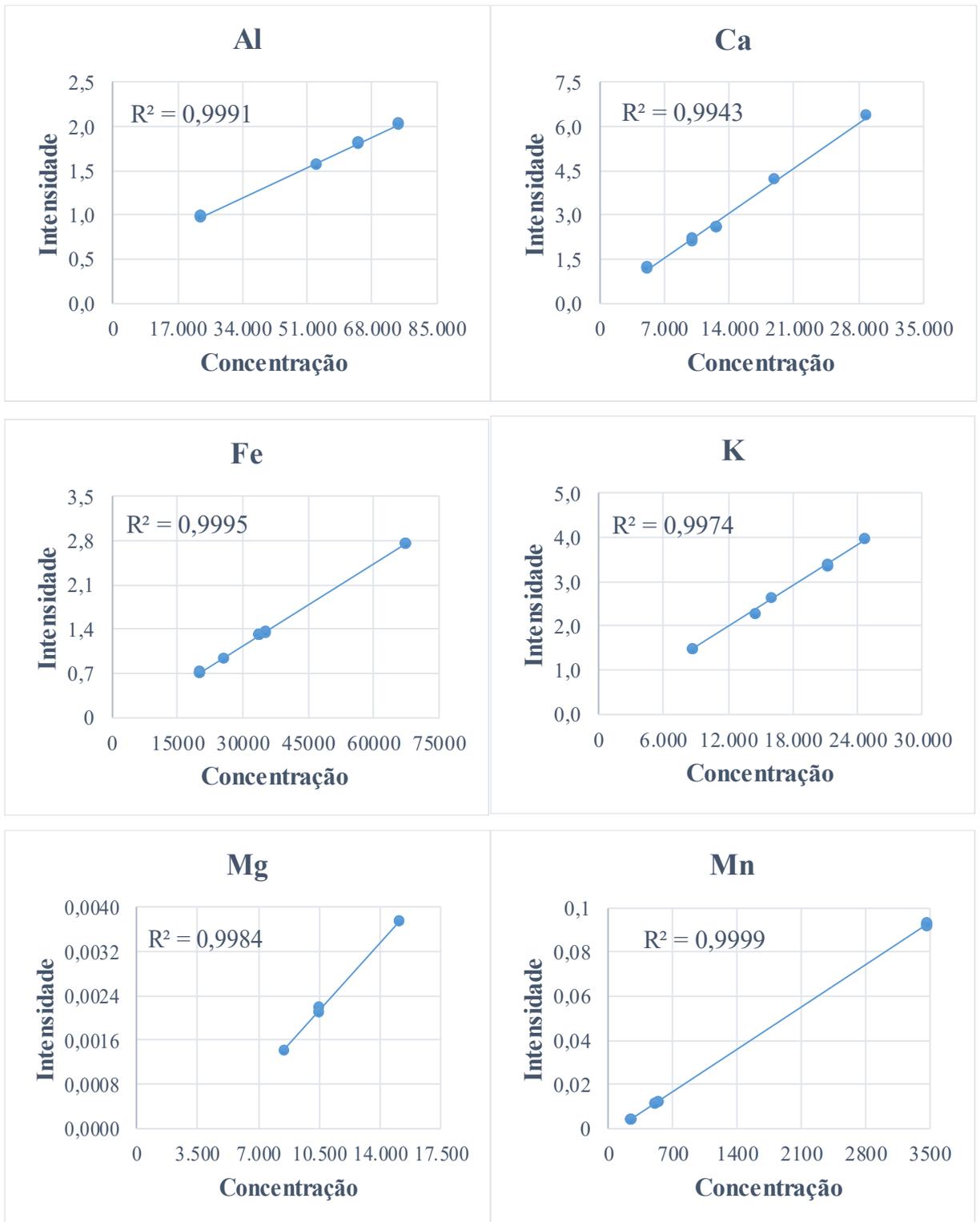
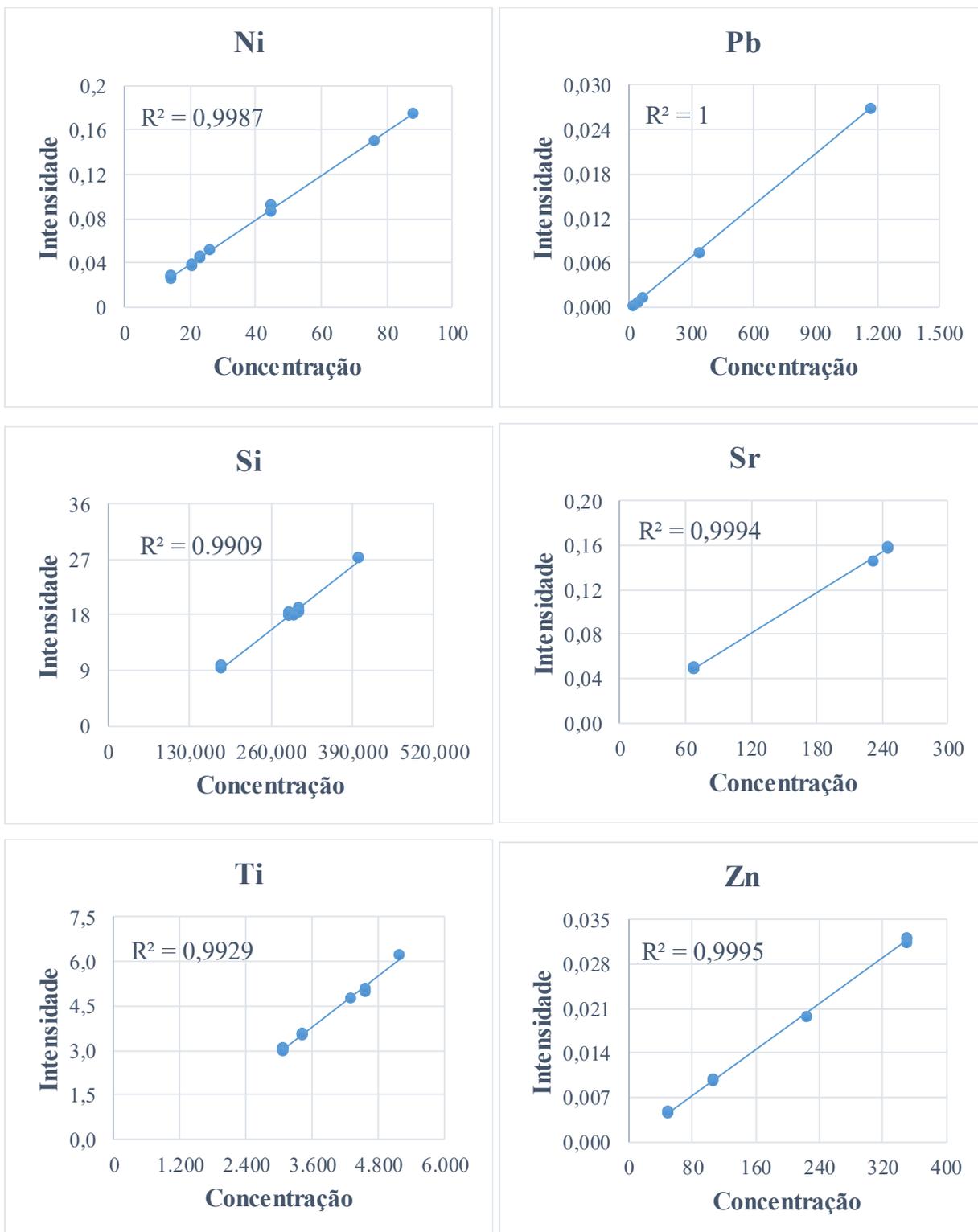
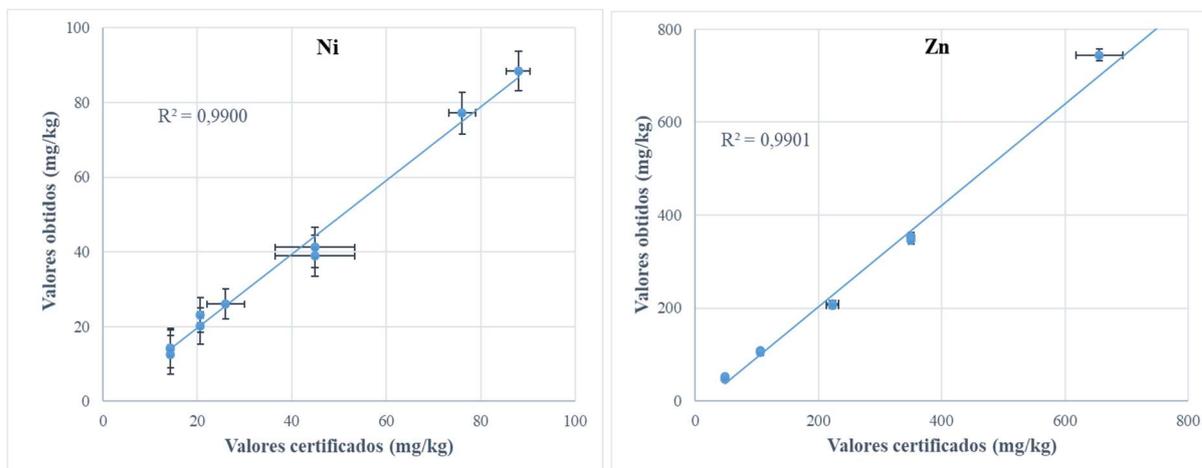


Figura 7 (b) - Curvas analíticas de EDXRF (Intensidade vs. Concentração em $\mu\text{g.g}^{-1}$).



Para comparar as incertezas analíticas, os valores certificados e obtidos do CRM, foram traçados com suas respectivas incertezas para Ni e Zn, que são oligoelementos de grande importância para a avaliação da qualidade ambiental do solo (Figura 7).

Figura 8 - Valores obtidos e certificados ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de Ni e Zn e incertezas combinadas.



Os valores de incerteza analítica obtidos são considerados comparáveis aqueles certificados para quase todos os resultados obtidos para Ni e Zn. Para Zn, foi estimado um viés de $88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ entre os valores obtidos e certificados para SRM 1944 (concentração cerca de $740 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), apesar da incerteza analítica de EDXRF de aproximadamente 2%. A incerteza analítica expandida ao nível de confiança de 95% do valor certificado foi de aproximadamente 11%, indicando alguma heterogeneidade de Zn, uma vez que este material de referência foi certificado por resultados de intercomparação. Além disso, o aumento de sinal do analito, causado pelo efeito de matriz, também pode explicar o aumento da intensidade no caso de medições de altas concentrações de analitos (MARGUÍ; GRIEKEN, 2013).

Em geral, os resultados foram satisfatórios, corroborando a aplicabilidade do método EDXRF desenvolvido neste trabalho para quantificar oligoelementos em solos e sedimentos.

4.2 Avaliação do procedimento analítico

Em relação à exatidão do procedimento analítico é apresentada uma comparação entre os valores certificados e obtidos das CRM IAEA SOIL-7 e SRM 2709 nos elementos analisados Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, e Zn, pelo método EDXRF. Na Tabela 9 são mostrados os valores de En usados para avaliar a qualidade da técnica, são apresentadas também as concentrações e as correspondentes incertezas analíticas expandidas para um nível de confiança de 95%, para as porções independentes das CRM.

Tabela 9 - Concentrações certificadas e obtidas dos elementos químicos (valores expressos em mg.kg⁻¹), incertezas analíticas expandidas ao nível de confiança de 95% e média do número E_n calculado para IAEA SOIL-7 e SRM 2709.

Elemento	IAEA Soil 7 (n = 8)		E _n	
	Valor certificado	Valor obtido		
Al	47.000*	(44.000 - 51.000)	47.200 ± 4.800	0,02
Ca	163.000	(157.000 - 174.000)	16.6000 ± 1.000	0,20
Fe	25.700*	(25.200 - 26.300)	24.000 ± 1.400	-0,99
K	12.100*	(11.300 - 12.700)	13.400 ± 1.600	0,64
Mg	11.300*	(11.000 - 11.800)	8.700 ± 2.300	-0,96
Mn	631	(604 - 650)	556 ± 48	-0,98
Ni	26*	(21 - 37)	24 ± 4	-0,26
Pb	60	(55 - 71)	55 ± 12	-0,27
Si	180.000	(169.000 - 201.000)	18.4000 ± 29.000	0,08
Sr	108	(103 - 114)	101 ± 10	-0,46
Ti	3.000*	(2.600 - 3.700)	3.000 ± 283	0,00
Zn	104	(101 - 113)	97 ± 17	-0,33

Elemento	SRM 2709 (n = 8)		E _n
	Valor certificado	Valor obtido	
Al	75.000 ± 600	70.300 ± 4.800	-0,97
Ca	18.900 ± 500	18.000 ± 1.000	-0,79
Fe	35.000 ± 1.100	33.300 ± 1.400	-0,97
K	20.300 ± 60	18.900 ± 1.600	-0,85
Mg	15.100 ± 500	17.400 ± 2.500	0,89
Mn	538 ± 17	542 ± 50	0,07
Ni	88 ± 5	80 ± 6	-0,98
Pb	19 ± 0.5	<20	-
Si	296.600 ± 2.300	269.000 ± 24.400	-0,94
Sr	231 ± 2	238 ± 11	0,63
Ti	3.420 ± 240	3.565 ± 287	0,60
Zn	106 ± 3	112 ± 17	0,38

* valor informativo

Considerando os valores do número E_n (-1 < E_n < 1), não foram observadas diferenças significativas no nível de confiança de 95% para as concentrações calculadas e os valores certificados (ISO, 2005). Devido à elevada incerteza analítica expandida acima de 50%, não foi possível determinar o Pb na CRM SRM 2709.

As maiores incertezas analíticas expandidas ocorreram para Mg, Si e Zn (Tabela 9). A determinação de Mg pela linha de 1,25 keV foi afetada, principalmente pela interferência

espectral da linha Al K α com energia de 1,48 keV, resultando numa alta incerteza analítica devido à precisão (aproximadamente 20%).

Embora a incerteza analítica para Si na CRM SRM 2709 tenha sido dez vezes maior do que o valor da incerteza certificada no padrão, o valor estimado de cerca de 300.000 mg.kg⁻¹ foi similar ao intervalo de concentração esperado (Tabela 9).

As respectivas incertezas analíticas de 1.000 mg.kg⁻¹, 1.400 mg.kg⁻¹, 1.600 mg.kg⁻¹, e 17 mg.kg⁻¹, associadas com as determinações de Ca, Fe, K, e Zn, no EDXRF na amostra IAEA Soil 7, foram comparáveis aos valores estimados na análise dos mesmos elementos químicos através de Análises por Ativação Neutrônica (França et al., 2007).

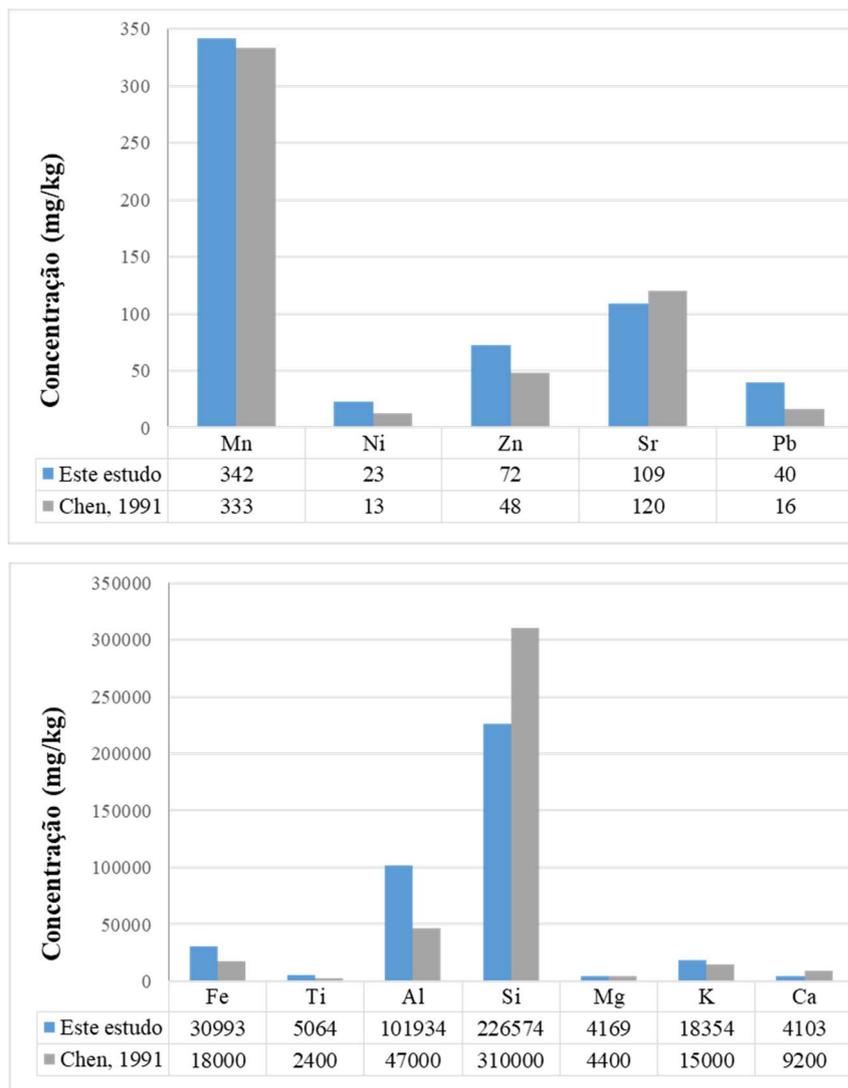
As principais vantagens do método de EDXRF foram a incerteza analítica inferior nas medições de Ca em solos e o aumento do número de elementos químicos a ser determinado, especialmente oligoelementos que não podem ser analisados por INAA (por exemplo, Pb). De acordo com a qualidade do procedimento analítico, EDXRF é uma técnica confiável para quantificar elementos químicos em materiais geológicos e elementos da terra (Al, Fe, Si e Ti), incluindo nutrientes (Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Zn) e poluentes (Mn, Ni, Pb e Zn), dependendo das concentrações.

4.3 Concentração total de metais nos solos

Uma vez feita às curvas de calibração e avaliado o procedimento analítico, procedeu-se a análise das amostras de solos e sedimento do Estado de Pernambuco.

As concentrações totais dos metais encontrados nas amostras estão resumidas na Figura 8, e foram comparados com as concentrações médias de solos de Estados Unidos (CHEN, 1991). A comparação justifica-se pelo grande número de elementos químicos determinados pelos autores, assim como, a forma utilizada para analisar as concentrações dos metais pesados, a qual se assemelha ao referido estudo, o que possibilita uma melhor comparação entre esses dois trabalhos.

Figura 9 - Comparação dos resultados das concentrações de metais obtidos nas amostras de solos analisados e de sedimentos (em mg.kg⁻¹).



Para quase todos os elementos, as concentrações deste estudo e Chen (1991) foram similares. Segundo a concentração de substâncias químicas obtidas neste estudo, estes solos são classificados como Classe 2, tendo em conta os critérios estabelecidos no CONAMA (2012), uma vez que as concentrações de Ni, Pb e Zn foram maiores do que as do VRQ e menores que as do VP.

4.4 Comparação entre os níveis de metais e o uso do solo

A estatística descritiva das concentrações dos metais pesados determinados no referido estudo para alguns solos do Estado de Pernambuco, é apresentada na Tabela 10. Estão presentes nesta tabela a mediana dos valores de concentração dos metais, o coeficiente de variação (CV),

o valor máximo e mínimo de concentração e o número de amostras escolhido para fazer a comparação (n). Devido ao grande número de amostras, e a falta de homogeneidade dos resultados obtidos, foi usado neste estudo o valor da mediana e foi considerado o efeito das classes para fazer a comparação.

Os resultados foram agrupados considerando os diferentes usos dos solos, uma vez que este atributo foi considerado um fator determinante para a poluição do solo (KOPEL et al., 2015; RACE et al., 2015).

Os valores médios das concentrações de Ca, K, Mg e Mn nos solos de áreas florestais foram substancialmente menores, porém, um valor máximo de 401 mg.kg^{-1} foi encontrado para Mn em um fragmento florestal. Como os fragmentos florestais são inseridos em um mosaico de atividades agrícolas, esses ecossistemas também estão sujeitos às influências antrópicas.

Um pequeno enriquecimento, mas consistente, foi observado para Mn, Pb, Ni e Zn nos solos utilizados para cultura da cana-de-açúcar e agrícolas (Tabela 10). Os valores máximos para Ni e Zn foram 41 mg.kg^{-1} e 127 mg.kg^{-1} , respectivamente, para solos sob cana-de-açúcar. Sabe-se que a cana-de-açúcar é capaz de acumular esses elementos químicos nos entrenós da planta, mesmo com o desenvolvimento da cultura em solos com menor conteúdo extraível por ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) (BARZEGAR et al., 2005).

Apesar do aumento das concentrações determinadas para Sr em solos agrícolas, este oligoelemento foi enriquecido principalmente nos solos urbanos de Pernambuco, atingindo o valor máximo de cerca de 400 mg.kg^{-1} (Tabela 10). Tal fato também foi verificado em Nova Delhi, Índia, com a concentração máxima de 318 mg.kg^{-1} (KRISHNA; GOVIL, 2007).

A concentração média de Zn nos solos urbanos também foi maior que os valores de fundo (fragmento florestal). Por outro lado, em comparação com os solos urbanos do mundo, Ni e Zn apresentaram menores concentrações em Pernambuco.

No caso do Pb, os valores médios obtidos foram semelhantes aos determinados por Ikem et al. (2008), em Missouri, Estados Unidos da América e Hu et al. (2013), em Guangdong, na China. A principal peculiaridade dos solos urbanos de Pernambuco foi o enriquecimento com Mn, quando comparado à mediana mundial (Tabela 10), provavelmente associada à pedogênese e às condições ambientais (KABATA, 2011). No presente estudo foram considerados como os solos urbanos, aqueles coletados na região de Zona da Mata, por ser a mais influenciada pelo homem.

Tabela 10 - Estatística descritiva das concentrações dos elementos químicos (mg.kg⁻¹) determinada nos solos de Pernambuco.

Uso do solo	Estatística	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sr	Ti	Zn
Fragmento florestal	Mediana	127.000	2.570	36.000	3.920	3.550	283	25	46	197.000	67	6.930	68
	CV%	4	7	23	35	12	41	22	21	13	40	36	7
	Max	132.000	2.880	42.900	4.850	4.030	401	33	55	214.000	100	9.760	73
	Min	121.000	2.410	24.500	1.720	2.780	133	17	35	154.000	43	4.590	62
	n	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Agricultura	Mediana	118.000	4.500	39.700	10.100	4.450	307	27	48	225.000	111	7.000	75
	CV%	17	63	57	60	46	44	37	20	22	70	35	33
	Max	137.000	9.640	66.700	16.800	6.670	495	41	62	304.000	240	11.000	118
	Min	89.700	2.630	11.000	3.920	2.200	155	12	38	176.000	32	4.650	55
	n	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Cana-de-açúcar	Mediana	131.000	3.630	38.200	8.530	5.150	320	29	53	200.000	105	6.900	87
	CV%	12	388	23	68	43	44	24	25	13	35	21	27
	Max	158.000	43.400	50.900	17.600	8.380	607	41	77	240.000	165	9.820	127
	Min	110.000	2.290	23.300	1.840	2.770	201	20	38	157.000	54	4.770	67
	n	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Urbano	Mediana	95.800	3.610	29.200	9.210	5.340	326	21	47	234.000	257	5730	79
	CV%	63	1.740	82	8	47	33	17	48	32	51	79	33
	Max	138.000	112.000	56.600	9.700	7.460	326	24	63	314.000	398	10.900	108
	Min	53.300	3.030	13.300	8.700	2.610	129	17	31	173.000	137	2.850	57
	n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Solos urbanos de diferentes países*	Mediana	-	-	12.500	-	-	161	43	50	-	198**	-	139
	CV%	-	-	76	-	-	98	682	149	-	24**	-	76
	Max	-	-	25.400	-	-	371	860	219	-	318**	-	333
	Min	-	-	236***	-	-	21	8,9	3,8	-	91**	-	5,5
	n	-	-	6	-	-	5	8	8	-	25**	-	7

*ALAMGIR et al. (2015); BRETZEL; CALDERISI (2006); CHABUKDHARA; NEMA (2013); HU et al. (2013); IKEM et al.(2008); RACE et al. (2015); RIZO et al. (2011); SALAH; TURKI (2013); TUME et al. (2008).

**KRISHNA; GOVIL (2007).

***SALAH et al. (2013).

4.5 Critérios da avaliação da poluição

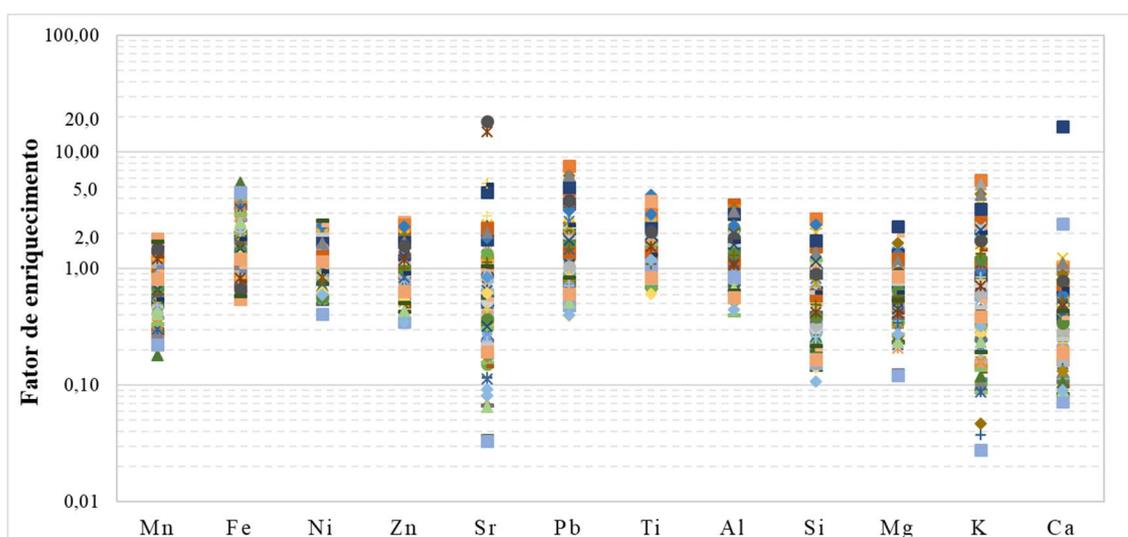
4.5.1 Fator de enriquecimento (FE)

A Figura 9 mostra os metais analisados e apresentados por ponto de amostragem (as diferentes cores da figura), normalizados para as concentrações obtidas no presente estudo para Fe, assim como, para as concentrações médias de solos de Estados Unidos (CHEN, 1991).

Neste trabalho foram utilizados Fe e Mn como elementos de referência. Pode-se notar a existência de solos moderadamente enriquecidos em todos esses metais, com fator de enriquecimento, FE, maior do que 2. Neste estudo, o FE foi considerado uma ferramenta eficaz para diferenciar a origem de fontes naturais de metais pesados daquelas fontes antropogênicas.

Em ordem crescente de magnitude, os valores médios de FE são: Ca (0,59) < Si (0,64) < Mn (0,74) < Mg (0,77) < Zn (1,04) < K (1,06) < Ni (1,19) < Sr (1,22) < Al (1,41) < Ti (1,45) < Fe (1,75) < Pb (2,01).

Figura 10 - Fatores de enriquecimento, com concentrações normalizadas para Fe.



Todos os elementos têm um FE médio inferior a 2, confirmando ainda a sua principal fonte natural, exceto para Pb, que apresentou FE médio superior a 2. Convém observar que, os fatores de enriquecimento apresentados e considerados no presente estudo, foram abordados em termos de valores médios.

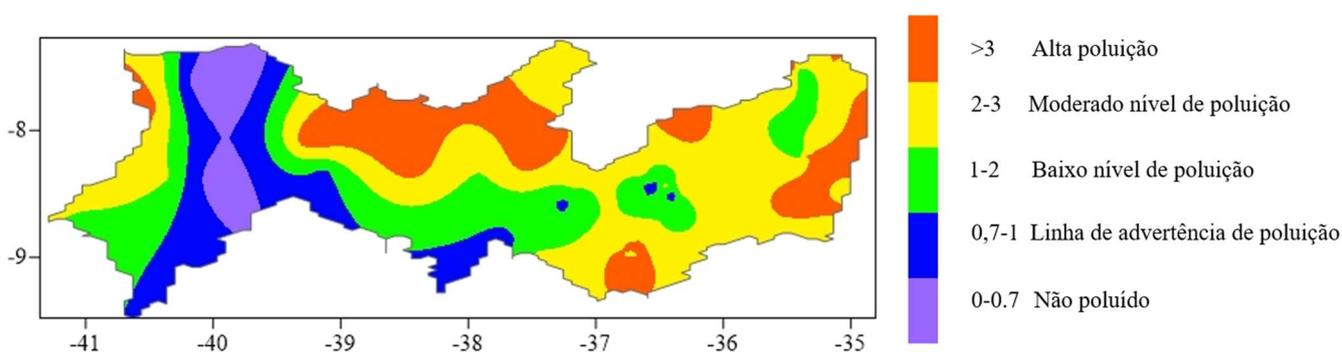
O FE máximo pode refletir o grau em que a poluição local afeta cada metal. No caso do Ca e Sr, observa-se que o fator de enriquecimento máximo foi quase 20. Esse FE elevado reflete a influência das atividades antropogênicas na área urbana. O FE máximo de Fe (5,48), Sr (18,3),

Pb (7,58), K (5,76) e Ca (16,5) significam enriquecimento significativo. Por outro lado, Ni (2,6), Zn (2,52), Ti (4,3), Al (3,6), Si (2,7) e Mg (2,3) têm um FE máximo entre 2 e 5, o que permite classificar os solos como moderadamente contaminados, enquanto Mn (1,8), La (1,9) indicam deficiência de enriquecimento. Deve-se ter em mente que os valores são fortemente ponderados para solos coletados nas proximidades de áreas urbanas e que são utilizados para a agricultura.

4.5.2 Índice de poluição de Nemerow

O mapa de avaliação da qualidade ambiental do solo foi ilustrado na Figura 10, criado a partir dos índices de poluição de Nemerow para todos os pontos de amostragem do solo do Estado de Pernambuco, utilizando o método de interpolação ponderada à distância inversa. Neste caso foram observadas áreas desde não poluídas até com altos índices de poluição, indicando a ampla ocorrência de poluição por metais em alguns solos superficiais.

Figura 11 - Distribuição espacial do índice de poluição de Nemerow em Pernambuco.



Pelos dados mostrados na Figura 10, observa-se que 20% de toda a área de estudo se apresenta dentro do domínio de segurança, enquanto 80% desta, apresenta algum nível de poluição, que varia de moderado a alto.

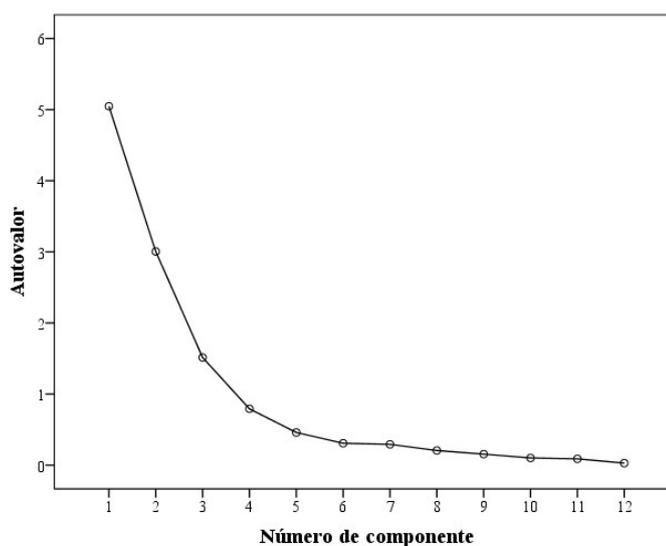
O maior nível de poluição foi encontrado nas áreas influenciadas pela descarga de efluentes de residências e emissões de veículos. As áreas agrícolas apresentaram também importantes focos de poluição, certamente em decorrência do uso de fertilizantes, pesticidas e na queima da cana-de-açúcar.

4.6 Identificação das fontes de metais pesados

Como procedimento alternativo para identificação das fontes de metais pesados, segue-se a investigação e discussão dos resultados pela análise estatística multivariada (componentes principais ou fatores), que visa reduzir as variáveis e identificar potenciais fontes de contaminação. A análise estatística foi realizada com o programa SPSS, com método de rotação de Varimax e normalização de Kaiser.

Para definir o número de componentes da análise, foi usado o gráfico de escarpa (Figura 11), que representa a variância associada a cada fator. O ponto onde o aumento do número de componentes a extrair não produz uma diminuição significativa na inclinação foi escolhido. Como resultado do PCA, três componentes ou fatores foram selecionados para descrever 80% da variância total do sistema.

Figura 12 - Gráfico de escarpa para escolher o número de componentes.



A Tabela 11 apresenta as cargas dos principais fatores extraídos, em função da aplicação da rotação Varimax e normalização de Kaiser, onde apenas cargas com valores maiores que 0,10 foram apresentados.

As medidas Kaiser-Meyer-Olkin de adequação de amostragem igual a 0,72 e o valor da importância do teste de esfericidade de Bartlett, que foi menor que 0,05, permitiram afirmar que os dados fazem parte de um modelo de análise fatorial.

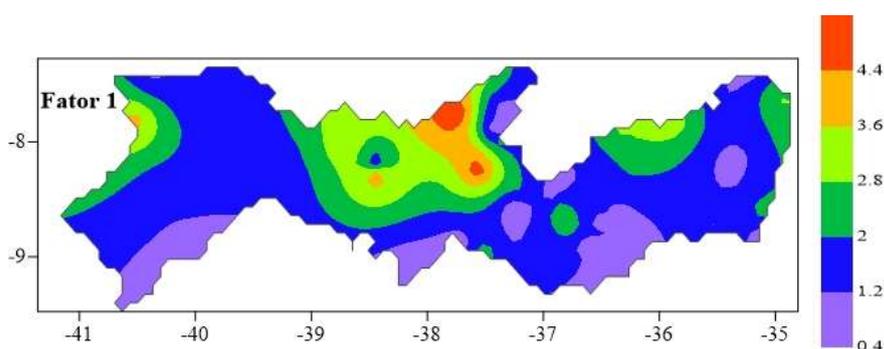
A última coluna da Tabela 11 representa a comunalidade com fração de cada elemento maior que 0,67. De acordo com esses resultados, pode-se concluir que todas as variáveis (elementos químicos) devem ser consideradas na análise.

Tabela 11 - Cargas dos principais fatores extraídos aplicando rotação Varimax e normalização de Kaiser.

Elemento	Componentes			Comunalidades
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	
Fe	0,92	-0,25	0,12	0,91
Ni	0,87	-	-0,12	0,78
Si	-0,84	0,16	-0,38	0,87
Zn	0,83	0,28	-	0,78
Mn	0,81	0,31	-0,13	0,76
Ti	0,72	-0,52	0,15	0,81
Mg	0,71	0,59	-	0,84
Ca	0,21	0,82	-0,23	0,77
K	-	0,81	-	0,67
Sr	-	0,79	0,27	0,69
Pb	-0,15	-	0,93	0,89
Al	0,51	-0,26	0,70	0,81

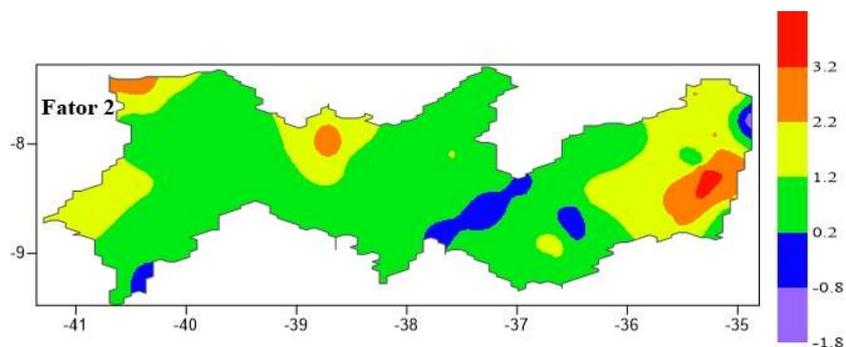
A composição dos fatores está relacionada a fontes naturais e antropogênicas de poluição. O primeiro componente principal (Figura 12), explica que 41% da variância total é altamente carregada por Fe, Ni, Si, Zn, Mn, Ti, Mg e Al. Este fator tem o maior número de elementos, com cargas superiores a 0,4 e mostra uma correlação, principalmente de fontes naturais que relaciona elementos provenientes do solo (Mn, Ni, Fe, Zn, Mg, Si, Ti) ou como resultado de atividades antropogênicas (Mg, Fe, Ti, Ni e Zn). Estes gráficos foram criados com seis escalas de concentração, com aumentos constantes. Para interpolação das áreas sem amostras foi empregada a regra $1.r^{-3}$ (em que r é a distância entre pontos).

Figura 13 - Distribuição espacial dos escores fatoriais do componente 1.



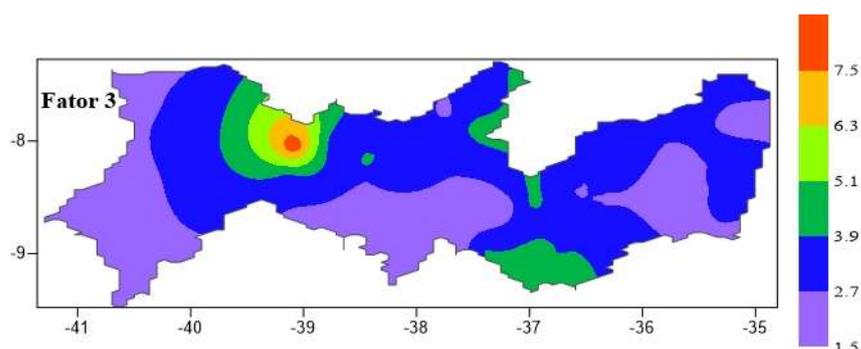
O segundo componente (Figura 13) representa 24% da variância total e contém Ti, Mg, Ca, K e Sr. Neste caso, o fator de carga de Ti (-0,52) não foi tão alto quanto dos outros metais dentro do mesmo grupo (0,59 para Mg, 0,82 para Ca, 0,81 para K e 0,79 para Sr), e também foi parcialmente representado no Fator 1 com carga de fator comparável de 0,72, sugerindo um comportamento quase independente nesse grupo. O Ca e Mg podem estar relacionados com a presença da indústria de cimento e os outros elementos químicos, com aerossóis marinhos.

Figura 14 - Distribuição espacial dos escores fatoriais do componente 2.



O componente 3 (Figura 14) é dominado por Pb e Al, representando 14% da variância total. O fator 3 está correlacionado entre si, onde a sua presença, na maioria dos casos, pode ser relacionada a qualquer indústria de manufatura ou produção.

Figura 15 - Distribuição espacial dos escores fatoriais do componente 3.



4.7 Disponibilidade dos metais

Quanto ao estudo de disponibilidade dos metais, apresenta-se na Tabela 12, os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na amostra CRM BCR-701, associados às quatro frações: metal em forma de íons trocáveis e carbonatos (Etapa 1), metal associado aos óxidos de Fe e Mn (Etapa 2), metal ligado à matéria orgânica (Etapa 3) e fase residual ou litogênica (Etapa 4), analisadas pela técnica FAAS.

As amostras onde não foi possível determinar o conteúdo do elemento químico, foi indicado como menor que o limite de detecção (< LD).

Em cada etapa de extração, o número En foi calculado. Os resultados obtidos estão próximos aos certificados e reflete a eficiência do método, isto é demonstrado pelo numero En com valores entre -1 e 1.

Tabela 12 – Valores de concentrações certificadas e obtidas (mg.kg^{-1}) dos elementos químicos na BCR-701, incertezas analíticas expandidas ao nível de confiança de 95% e a média do número

Metal		E_n .							
		Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4	
Cd	Valor certificado	7,34	\pm 0,35	3,77	\pm 0,28	0,27	\pm 0,06	0,13*	\pm 0,08
	Valor obtido	7,69	\pm 0,82	4,24	\pm 0,65	< LD		< LD	
	En	0,39		0,66					
Cr	Valor certificado	2,26	\pm 0,16	45,7	\pm 2,0	143	\pm 7	62,5*	\pm 7,4
	Valor obtido	2,50	\pm 0,80	47,70	\pm 0,64	141	\pm 5	54,7	\pm 3,6
	En	0,30		0,95		-0,15		-0,95	
Cu	Valor certificado	49,3	\pm 1,7	124	\pm 3	55,2	\pm 4,0	38,5*	\pm 11,2
	Valor obtido	50,2	\pm 2,6	129	\pm 21	54,8	\pm 0,73	29,7	\pm 2,9
	En	0,30		0,23		-0,11		-0,76	
Ni	Valor certificado	15,4	\pm 0,9	26,6	\pm 1,3	15,3	\pm 0,9	41,4*	\pm 4,0
	Valor obtido	17,3	\pm 2,7	31,8	\pm 6,0	12,9	\pm 2,2	42,2	\pm 1,5
	En	0,69		0,84		-0,98		0,18	
Pb	Valor certificado	3,18	\pm 0,21	126	\pm 3	9,3	\pm 2,0	11,0*	\pm 2,0
	Valor obtido	3,00	\pm 0,05	128	\pm 0,77	10,6	\pm 1,3	7,6	\pm 2,5
	En	-0,82		0,52		0,53		-0,59	
Zn	Valor certificado	205	\pm 6	114	\pm 5	45,7	\pm 4,0	95*	\pm 13
	Valor obtido	218	\pm 14	116	\pm 7	42,82	\pm 0,78	99,3	\pm 1,8
	En	0,84		0,20		-0,71		0,32	

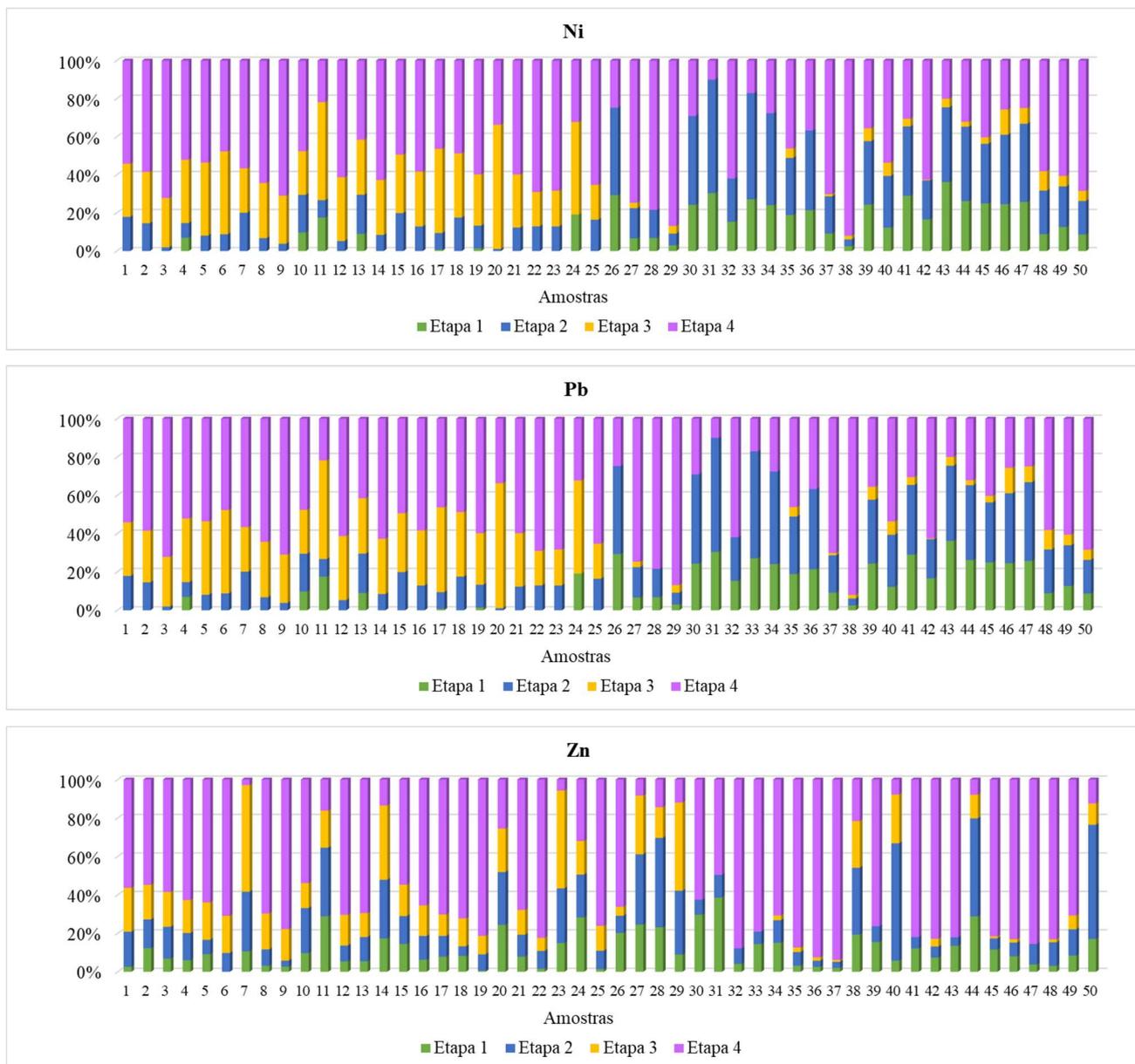
* valor informativo

Os teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em percentagem, associado às frações solúvel em ácido (Etapa 1), redutível (Etapa 2), oxidável (Etapa 3) e residual (Etapa 4), foram indicados na Figura 15. Na figura são apresentados os dados para 50 amostras de solos de Pernambuco, escolhidas aleatoriamente. A ausência da indicação do teor disponível em algumas amostras foi em razão da concentração ter sido inferior ao LD.

Figura 16 (a) - Distribuição percentual de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas frações disponíveis em 50 amostras de solos usando o procedimento de extração sequencial BCR modificado.



Figura 15 (b) – Distribuição percentual de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas frações disponíveis em 50 amostras de solos usando o procedimento de extração sequencial BCR modificado.



A fração solúvel em ácido, mostra a quantidade de metais pesados que seria liberada para o ambiente se as condições se tornassem mais ácidas. É a fração mais danosa para o meio ambiente por proporcionar maior mobilidade. No presente estudo, os níveis de fração solúvel em ácido de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn variaram de 0,12 a 1,24 mg.kg⁻¹; 0,11 a 2,53 mg.kg⁻¹; 0,12 a 0,68 mg.kg⁻¹; 0,16 a 10 mg.kg⁻¹; 0,75 a 15 mg.kg⁻¹ e 0,34 a 4,6 mg.kg⁻¹, respectivamente. Os valores percentuais extraíveis variaram de 1,2 a 49%; 0,19 a 15%; 0,35 a 8,3%; 0,72 a 36%; 2,3 a 24% e 0,53 a 39% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente.

A fração redutível de metal pesado representa o conteúdo de metal ligado a óxidos de ferro e manganês que seria libertado se o substrato fosse sujeito a condições mais redutoras. Os níveis de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, nesta fração, variaram de 0,20 a 1,6 mg.kg⁻¹; 0,39 a 37 mg.kg⁻¹; 0,17 a 13 mg.kg⁻¹; 0,11 a 26 mg.kg⁻¹; 2,2 a 44 mg.kg⁻¹ e 0,41 a 9,9 mg.kg⁻¹, respectivamente. Os valores da percentagem extraível variaram de 1,2 a 100%; 1,9 a 79%; 0,01 a 52%; 1,1 a 56%; 8,1 a 100% e 3,1 a 61% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente.

A fração oxidável mostra a quantidade de metal ligado à matéria orgânica e aos sulfetos, que seriam liberados para o ambiente se as condições se tornassem oxidativas. Os níveis de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para esta fração variaram de 0,66 a 1,35 mg.kg⁻¹; 0,77 a 22 mg.kg⁻¹; 0,10 a 17 mg.kg⁻¹; 0,10 a 12 mg.kg⁻¹; 11 a 26 mg.kg⁻¹ e 0,27 a 15 mg.kg⁻¹, respectivamente. Os valores da percentagem extraível variaram de 24 a 78%; 2,9 a 63%; 0,01 a 69%; 0,42 a 65%; 18 a 55% e 1,1 a 55% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente.

A fração residual de metais é ligada com a associação mais forte às estruturas cristalinas dos minerais e não sendo sempre fácil separá-los do material extraído. No protocolo de BCR modificado, as frações residuais foram atacadas com água régia. Os níveis de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nesta fração variaram de 0,16 a 29 mg.kg⁻¹; 0,87 a 82 mg.kg⁻¹; 0,93 a 54 mg.kg⁻¹; 0,77 a 154 mg.kg⁻¹, 8 a 39 mg.kg⁻¹ e 0,63 a 57 mg.kg⁻¹, respectivamente. Os valores percentuais extraíveis variaram de 5,6 a 98%; 13 a 89%; 18 a 100%; 10 a 92%; 16 a 100% e 2,9 a 94% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente.

No presente estudo observou-se que em todas as amostras, o Pb mostrou-se associado, principalmente à Etapa 2 (Figura 15). Estudos realizados na região do Vale do Ribeira, indicaram que o transporte de Pb dá-se, principalmente, associado aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (TRAMONTE, 2014).

No caso do Cu, este foi principalmente extraído em condições oxidantes e na fração residual. Vários estudos mostraram que a matéria orgânica pode ser degradada nestas condições e que o cobre pode ser incorporado a ligantes orgânicos por complexação, quando ocorrem processos de biodegradação. Estas observações podem explicar os resultados obtidos para o cobre neste trabalho.

Outros estudos, a exemplo do Long (2009), demonstraram que um aumento na solubilidade do cobre ocorre em função da oxidação (LONG et al., 2009). Em geral, os outros elementos químicos encontram-se distribuídos uniformemente nas quatro etapas com uma distribuição um pouco maior na fase residual, a exemplo do Cr, Ni e Zn, mostrando uma maior estabilidade nas amostras de solos.

5 CONCLUSÕES

Com o presente trabalho foi possível determinar os teores de metais pesados nos solos de Pernambuco.

A metodologia EDXRF foi implementada no Laboratório Ambiental do CRCN, com um nível metrológico satisfatório, permitindo a quantificação de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti e Zn em sedimentos e solos tropicais do Estado de Pernambuco.

Os teores de metal nos solos analisados seguiram a ordem decrescente: Si, Al, Fe, K, Ti, Mg, Ca, Mn, Sr, Zn, Pb e Ni, sendo similares os resultados obtidos no estudo, quando comparado com solos de outros países. Quando comparado os valores obtidos, com os critérios estabelecidos pelo CONAMA, os solos foram classificados como Classe 2.

No estudo da comparação dos níveis de metais pesados e do uso de cobertura do solo, as maiores concentrações de Al, Ni, Pb e Zn foram encontradas em solo usados para o cultivo de cana-de-açúcar na Zona da Mata. Por outro lado, os conteúdos de Ca, Fe, K e Ti foram maiores em solos usados na agricultura com outras culturas. Os solos urbanos apresentaram maiores concentrações para Mn, Si e Sr quando comparados com os solos que têm outros usos.

Vale salientar que o Pb apresentou o maior valor de FE médio, com 2,01 o que reflete a influência das atividades antropogênicas na área urbana. Tendo em conta os valores médios do FE, os outros elementos parecem ser de origem litológica, não devendo ser atribuídos às atividades antrópicas.

A partir dos resultados obtidos foram elaborados mapas de distribuição espacial, representando os 3 componentes principais ou fatores da análise estatística multivariada, relacionando assim, os elementos com fontes naturais e antropogênicas.

A extração sequencial mostrou que as concentrações de Cd, Cr, Ni, e Zn são maiores na fração residual, estando, portanto, indisponíveis para animais e plantas. O Pb apresentou a maior concentração na fração redutível, com um valor médio de aproximadamente $7,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. Por outro lado, o Cu apresentou as maiores concentrações na fração associada à matéria orgânica e na residual, com valores médios de $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente.

Este estudo proporcionou dados preliminares da situação ambiental no que se refere à contaminação de metais pesados na área de pesquisa. Esses dados terão contribuições relevantes para outros estudos ambientais nessa região, fornecendo evidência quantitativa e demonstrando a necessidade para a regulamentação das atividades agrícolas e industriais, a fim de proteger os

moradores de áreas contaminadas pelas descargas de metais pesados no ambiente, assim como, promover condições favoráveis para recuperação de áreas contaminadas e degradadas.

6 PERSPECTIVAS

Em relação a trabalhos futuros, pode-se sugerir o estudo de outros elementos tóxicos tais como: As, Cd, Cr, Hg e Se. Fazer a análise do conteúdo pseudo-total dos elementos analisados no estudo de disponibilidade realizado para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, com o objetivo de aplicar o critério de avaliação de risco RAC (Risk Assessment Codes), ferramenta amplamente utilizada em análise de risco referente à mobilização de metais.

Fazer a análise de solos e vegetação em áreas onde haja fontes conhecidas de contaminação. Entretanto deve-se dar atenção aos locais onde a amostragem não foi representativa, especialmente na região do Sertão de São Francisco, conhecida com “Vale do São Francisco”, a onde tem produção de frutas usando tecnologia muito avançada na exploração agrícola.

Determinar o pH e o teor total de matéria orgânica, que são fatores influentes na mobilidade dos metais no solo. A maioria dos metais tende a estar disponível em meios ácidos, devido ao aumento da solubilidade nesses meios, o que proporciona a absorção pelas raízes das plantas. A matéria orgânica reage com metais formando complexos ou quelatos. Em muitos casos são formados complexos organometálicos que facilitam a solubilidade, a disponibilidade e a dispersão dos metais, em decorrência da degradação ocorrida pelos organismos do solo.

REFERÊNCIAS

- ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, p. 227–238, 2008.
- AGILENT. **Flame Atomic Absorption Spectrometry: Analytical methods**. 10th. ed. United States: Agilent Technologies, Inc, 2012.
- ALAMGIR, M.; ISLAM, M.; HOSSAIN, N.; KIBRIA, M.; RAHMAN, M. Assessment of Heavy Metal Contamination in Urban Soils of Chittagong City, Bangladesh. **International Journal of Plant & Soil Science**, v. 7, n. 6, p. 362–372, 2015.
- ALKEMADE, C.; MILATZ, J. A double-beam method of spectral selection with flames. **Applied Scientific Research**, v. 4, p. 289–299, 1955.
- ALLOWAY, B. **Heavy Metals in Soils**. 3ra. ed. New York, London: Springer Dordrecht Heidelberg, 1995.
- ANGIMA, S. **Toxic Heavy Metals in Farm Soil**. 2010. Disponível em: <<http://smallfarms.oregonstate.edu/sfn/su10toxicmetals>>. Acesso em: 1 jan. 2013.
- BARBOSA, C.; BEZERRA, M.; ARAÚJO, J.; BRETAS, S. Delimitação de Geoambientes numa Bacia Hidrográfica na Zona da Mata de Pernambuco. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 5, p. 1259–1274, 2012.
- BARZEGAR, A. R.; KOOCHEKZADEH, A.; XING, B.; HERBERT, S. J. Concentration changes of Cd, Ni and Zn in sugarcane cultivated soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 161, p. 97–112, 2005.
- BIASIOLI, M. Potentially toxic elements contamination in urban soils: A comparison of three European cities. **Journal Environmental Quality**, v. 36, p. 70–79, 2007.
- BOYD, R. S. Heavy metal pollutants and chemical ecology: Exploring new frontiers. **Journal of Chemical Ecology**, v. 36, p. 46–58, 2010.
- BRETZEL, F.; CALDERISI, M. Metal contamination in urban soils of coastal Tuscany (Italy). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 118, n. 1–3, p. 319–335, 2006.
- BROUWER, P. **Theory of xrf**. Netherlands: PANalytica, 2010.
- BUDAVARI, S. **The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and biologicals**. 12th. ed. Australia: Whitehouse Station, N.J.: Merck, 1996.
- CAMPOS, H. Los metales pesados, su contaminación y sus efectos tóxicos. **Contaminación Ambiental**, v. 9, p. 63–70, 1987.
- CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: Probabilistic health risk approach. **Ecotoxicology and**

Environmental Safety, v. 87, p. 57–64, 2013.

CHEN, H.; TENG, Y.; LU, S.; WANG, Y.; WANG, J. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 143–153, 2015.

CHEN, J. Background concentrations of elements in soil of China. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 57, p. 699–712, 1991.

CHESTER, R.; HUGHES, J. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. **Chemical Geology**, v. 2, p. 249–262, 1967.

CHICEA, D.; BARBU, H. On metal pollution in Copsa Mica área. **Romanian Reports in Physics**, v. 56, n. 4, p. 769–776, 2004.

CONAMA. Resolução nº 420, de 28/12/2009. In: **Resoluções do CONAMA**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2012. p. 899–915.

CONAMA. Resolução nº 460, de 30/12/2013. In: **Resoluções do CONAMA**. Brasília, DF: DOU, 2013. p. 153.

CONDEPE/FIDEM. **Bacia hidrográfica do rio Una, quarto e quinto grupos de bacias hidrográficas de pequenos rios litorâneos – GL 4 e GL 5**. 3rd. ed. Recife: Agência Estadual de Planejamento e Pesquisas de Pernambuco, 2006.

CPRH, A. E. DE M. A. **Instrução Normativa CPRH Nº 7 DE 07/07/2014**. 2014.

DUFFUS, J. Heavy metals - a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EMBRAPA. **Guia de Excursão Pedológica do XXX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. 1a. ed. Recife: Embrapa Informação Tecnológica, 2005.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2nd. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, E. **Zoneamento Agrícola de Pernambuco**. 1998.

ENE, A.; BOSNEAGA, A.; GEORGESCU, L. Determination of heavy metals in soils using xrf technique. **Romanian Journal Physics**, v. 55, n. 7–8, p. 815–820, 2010.

EPA-WHO. **Cromo en el agua potable**. 2004a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>, <http://www.who.org/>>.

EPA-WHO. **In-depth Studies on Health and Environmental Impacts of Selected Water**

Pollutants. 2004b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>, <http://www.who.org/>>.

EURACHEM. **Quantifying uncertainty in analytical measurement**. 2012.

FERNÁNDEZ, E.; JIMÉNEZ, R.; LALLENA, A. M.; AGUILAR, J. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. **Environmental Pollution**, v. 131, n. 3, p. 355–364, 2004.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, n. 1, p. 103–108, 2002.

FÖSTNER, U. **Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles**. Cheslea, Michigan: Lewis, 1987. 3-26 p.

FRANÇA, E. J. DE; NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S.; SAIKI, M. Soil-leaf transfer of chemical elements for the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 271, n. 2, p. 405–411, 2007.

GALÁN, E. **The role of clay minerals in removing and immobilising heavy metals from contaminated soils**. In: Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference. **Anais...** Madeira, Portugal: Funchal, 2000. p. 351–361.

GOMES, F.; GODOY, J. M.; GODOY, M. L. D. P.; CARVALHO, Z.; TADEU, R.; SANCHEZ, J. A.; DRUDE, L.; CESAR, J. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 59, n. 4–7, p. 123–133, 2009.

GONZÁLEZ, E.; TORNERO, M.; ÁNGELES, Y.; BONILLA, N. Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 25, n. 1, p. 15–22, 2009.

GONZÁLEZ, H. **La Espectroscopía de Absorción Atómica y su aplicación a los estudios ambientales**. 1993.

GRANDA, M.; DÍAZ, C. **Temas de análisis instrumental I**. 2nd. ed. Habana: Pueblo y Educación, 1986.

HALL, G.; VAIVE, J.; BEER, R.; HOASHI, M. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe Oxyhydroxide phase extraction. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 56, p. 59–78, 1996.

HERNANDEZ, M. C.; JIMENEZ, J. C. Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 423, p. 55–61, 2012.

HERRERO, Z. **Determinación de los tenores de metales en líquenes como contribución a la evaluación de la contaminación atmosférica en La Habana**. 2012. (Dissertação) - Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Cuba, 2012.

HERRERO, Z.; ESTEVEZ, J. R.; MONTERO, A.; PUPO, I.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; ORTUETA MILAN, M.; MESA PÉREZ, G.; LEYVA BOMBUSE, D.; RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, M.; HERNÁNDEZ TORRES, D.; ALBERRO MACIAS, N.; BLANCO HERNÁNDEZ, N.; PADILLA ÁLVAREZ, R. Multielement analysis of lichen samples using XRF methods. Comparison with ICP-AES and FAAS. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, n. 2, p. 77–84, 2016.

HIND, A. **Agilent 101: An Introduction to Optical Spectroscopy**. 2011. Disponível em: <http://www.agilent.com/labs/features/2011_101_spectroscopy.html>.

HLAVAY, J.; PROHASKA, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W.; STINGEDER, G. Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 2, p. 415–442, 2004.

HODGSON, J. Cobalt reactions with montmorillonite. **Soil Science Society of America Journal**, v. 24, p. 164–168, 1960.

HU, Y.; LIU, X.; BAI, J.; SHIH, K.; ZENG, E. Y.; CHENG, H. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 9, p. 6150–6159, 2013.

IAEA. **Sampling and Analytical Methodologies for Instrumental Neutron Activation Analysis of Airborne Particulate Matter**. Austria: 1992.

IBÁÑEZ, J.; BALLESTA, R.; GARCIA, A. Sistemología y termodinámica en edafogénesis . II . Suelos , estructuras disipativas y teoría de catástrofes. **Revista de Ecología y Biología del Suelo**, v. 28, n. 3, p. 237–254, 1991.

IKEM, A.; CAMPBELL, M.; NYIRAKABIBI, I.; GARTH, J. Baseline concentrations of trace elements in residential soils from Southeastern Missouri. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 140, n. 1–3, p. 69–81, 2008.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2016. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?lang=_EN&sigla=pe>.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, I. **Manual técnico de pedologia**. Rio de Janeiro: 2015. 430 p.

ISO. **Water for analytical laboratory use. Specification and test method. ISO 3696**. 1987.

ISO. **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. Genebra: ISO13528, 2005.

KABATA, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th. ed. New York: CRC Press, 2011.

KERSTEN, M.; FORSTNER, U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. **Water science technology**, v. 18, p. 121–130, 1986.

KOPEL, D.; BROOK, A.; WITTENBERG, L.; MALKINSON, D. Spectroscopy as a diagnostic

tool for urban soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 233–251, 2015.

KOSCHINSKY, A.; HALBACH, P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 24, p. 5113–5132, 1995.

KRISHNA, A. K.; GOVIL, P. K. Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 124, p. 263–275, 2007.

KRZYSZTOF, L.; DANUTA, W. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. **Chemosphere**, v. 51, p. 723–733, 2003.

LACERDA, M. Bases geográficas dos problemas do nordeste. **Revista Brasileira de Geografia**, v. 4, p. 503–542, 1962.

LEGRET, M. Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1, p. 161–165, 1993.

LENNTECH. **Propiedades físico-químicas del cromo**. 2005a. Disponível em: <<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm>>.

LENNTECH. **Propiedades físico-químicas del níquel**. 2005b. Disponível em: <<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm>>.

LENNTECH. **ropiedades físico-químicas del cadmio**. 2005c. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Cd.htm>>.

LI, J.; XIE, Z. M.; XU, J. M.; SUN, Y. F. Risk assessment for safety of soils and vegetables around a lead/zinc mine. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 28, n. 1–2, p. 37–44, 2006.

LI, Z.; MA, Z.; VAN DER KUIJP, T. J.; YUAN, Z.; HUANG, L. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 468–469, p. 843–853, 2014.

LIN, Z.; HARSBO, K.; AHLGRENC, M.; QVARFORTA, U. The source and fate of Pb in contaminated soils at the urban area of Falun in central Sweden. **Science of the Total Environment**, v. 209, p. 47–58, 1998.

LONG, Y. Y.; HU, L. F.; FANG, C. R.; WU, Y. Y.; SHEN, D. S. An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility of copper and zinc in MSW. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 1–5, 2009.

LÓPEZ, P.; MANDADO, J. Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicacion en ciencias geológicas. **Estudios Geológicos**, v. 58, p. 133–144, 2002.

MAY, T.; WIEDMEYER, R. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. **Atomic**

Spectroscopy, v. 19, n. 5, p. 150–155, 1998.

MESHALKINA, J.; STEIN, A.; MAKAROV, A. Spatial variability of soil contamination around a sulphureous acid producing factory in Russia. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 92, p. 289–313, 1996.

MOOR, C.; LYMBEROPOULOU, T.; DIETRICH, V. J. Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS. **Microchimica Acta**, v. 136, n. 3–4, p. 123–128, 2001.

NASCIMENTO, V. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Rais X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. São Paulo: 1999.

NORDBERG, G. Metales: propiedades químicas y toxicidad. In: **Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo**. 4th. ed. España: Chantal Dufresne, BA, 2001.

NRIAGU, J. **Natural versus anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere**. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1989. 3-13 p.

OLIVEIRA, A.; PAMPULHA, M. E. Effects of long-term heavy metal contamination on soil microbial characteristics. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 102, n. 3, p. 157–161, 2006.

PAIN, D. **Lead in the environment**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995.

PLURIANUAL. **Transparência Governo de Pernambuco**. 2015. Disponível em: <<http://www2.transparencia.pe.gov.br/web/portal-da-transparencia/29>>.

PROBIO, P. **Levantamento da Cobertura Vegetal e do Uso do solo do Bioma Caatinga**. 2007.

RACE, M.; NABELKOVA, J.; FABBRICINO, M.; PIROZZI, F.; RAI, P. Analysis of Heavy Metal Sources for Urban Creeks in the Czech Republic. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 10, 2015.

RACHWAŁ, M.; MAGIERA, T.; WAWER, M. Coke industry and steel metallurgy as the source of soil contamination by technogenic magnetic particles, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 138, p. 863–873, 2015.

RIZO, O. D.; CASTILLO, F. E.; LÓPEZ, J. O. A.; MERLO, M. H. Assessment of heavy metal pollution in urban soils of Havana city, Cuba. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 87, n. 4, p. 414–419, 2011.

ROCA, A. **Contaminación de suelos por metales pesados**. 2010. Disponível em: <http://www.infoagro.com/abonos/contaminacion_suelos_metales_pesados.htm>.

SAHA, N.; RAHMAN, M. S.; JOLLY, Y. N.; RAHMAN, A.; SATTAR, M. A.; HAI, M. A. Spatial distribution and contamination assessment of six heavy metals in soils and their transfer into mature tobacco plants in Kushtia District, Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 4, p. 3414–3426, 2016.

SALAH, E.; TURKI, A. Heavy Metals Concentration in Urban Soils of Fallujah City , Iraq. **Journal of Environment and Earth Science**, v. 3, n. 11, 2013.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact. **Environmental Technology Letters**, v. 1, p. 506–517, 1980.

SATARUG, S.; BAKER, J. R.; URBENJAPOL, S.; HASWELL-ELKINS, M.; REILLY, P. E. B.; WILLIAMS, D. J.; MOORE, M. R. A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupational exposed population. **Toxicological Letters**, v. 137, p. 65–83, 2003.

ŠČANČAR, J.; MILAČIČ, R.; STRAŽAR, M.; BURICA, O. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. **Science of The Total Environment**, v. 250, n. 1, p. 9–19, 2000.

SÉRGIO, P. **Metodologia de EDXRF e aplicações com un sistema portátil**. Londrina, Paraná: 2006.

SOLANO, A. M. **Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc**. 2005. (Doutorado) - Universidad de Murcia, España, 2005.

SU, C.; JIANG, L.; ZHANG, W. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide : Situation , impact and remediation techniques. **Environmental Skeptics and Critics**, v. 3, n. 2, p. 24–38, 2014.

SUCIU, I.; COSMA, C.; TODICĂ, M.; BOLBOACĂ, S. D.; JÄNTSCHI, L. Analysis of soil heavy metal pollution and pattern in central transylvania. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 4, p. 434–53, 2008.

TESSIER, A.; CAMPBELL, C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

THOMAS, R.; URE, A.; DAVIDSON, C.; LITTLEJOHN, D.; RAURET, G.; RUBIO, R.; LÓPEZ, J. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 286, n. 3, p. 423–429, 1994.

TRAMONTE, K. M. **Estudo da disponibilidade de metais em sedimentos do sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape**. 2014. (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Brasil, 2014.

TUME, P.; BECH, J.; SEPULVEDA, B.; TUME, L.; BECH, J. Concentrations of heavy metals in urban soils of Talcahuano (Chile): A preliminary study. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 140, n. 1–3, p. 91–98, 2008.

TYLER, G. **ICP-OES , ICP-MS and AAS techniques compared**. Longjumeau, France: 2011. 1-11 p.

URE, A. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2nd. ed. London: Blackie academic and professional, 1995. p. 58–102.

URE, A.; QUEVAUVILLERT, P.; MUNTAUS, H.; GRIEPINKT, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, p. 135–151, 1993.

VALADAS, M. **Escassez da Água - Problema para a Humanidade**. 2010. Disponível em: <<http://engenhariamundorural.blogspot.com.br/>>.

VALENTIM DOS SANTOS, J.; VARÓN-LÓPEZ, M.; FONSÊCA SOUSA SOARES, C. R.; LOPES LEAL, P.; SIQUEIRA, J. O.; DE SOUZA MOREIRA, F. M. Biological attributes of rehabilitated soils contaminated with heavy metals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 6735–6748, 2016.

VAN, J. **Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide**. 2002. Disponível em: <http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html>.

VANA, D.; SILVA, M. **Plano Territorial de Desenvolvimento Rural Sustentável do Agreste Meridional de Pernambuco**. Brasília, DF: 2011.

VIAGEM, R.; CARNEIRO, M.; CARTAXO, F.; KLINGER, P. Pedogênese de planossolos em topossequência do agreste pernambucano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1991–2000, 2010.

VOLKE, T.; VELASCO, J. A.; ROSA, D. A. **Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación**. 1st. ed. Mexico: SEMARNAT/INEEC, 2005.

WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 108–117, 1995.

WU, S.; PENG, S.; ZHANG, X.; WU, D.; LUO, W.; ZHANG, T.; ZHOU, S.; YANG, G.; WAN, H.; WU, L. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 148, p. 71–78, 2015.

XIANGDONG, L.; POON, C. S.; LIU, P. S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 11–12, p. 1361–1368, 2001.

YONG, R.; GALVEZ, R. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 30, p. 834–847, 1993.

YONGMING, H.; PEIXUAN, D.; JUNJI, C.; POSMENTIER, E. S. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. **Science of the Total Environment**, v. 355, p. 176–186, 2006.

ZHANG, H. Chromium contamination in the soil from an alloy steel factory in Nanjing. **China Environmental Science**, v. 17, n. 2, p. 80–82, 1997.

ZHANG, W.; JIANG, F.; JIANFENG, O. Global pesticide consumption and pollution : with China as a focus. **Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences**, v. 1, n. 2, p. 125–144, 2011.

ZHANG, W.; ZHANG, X. A forecast analysis on fertilizers consumption worldwide. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 133, p. 427–434, 2007.

ZHUANG, P.; MCBRIDE, M. B.; XIA, H.; LI, N.; LI, Z. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 5, p. 1551–1561, 2009.

ZUBAIR, A. **Heavy metals and mechanism of toxicity**. 2003. Disponível em: <http://www.cpp.org.pk/articles/heavy_metals.html>.