

## Distribuição espacial de metais pesados em solos do entorno da baía de Todos os Santos – BA<sup>(1)</sup>

**Nielson Machado dos Santos<sup>(2)</sup>; Clístenes Williams Araújo do Nascimento<sup>(3)</sup>;  
Adriana Maria de Aguiar Accioly<sup>(4)</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da CAPES

<sup>(2)</sup> Doutorando em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Recife-PE. E-mail: nielsonmachado@hotmail.com

<sup>(3)</sup> Professor Associado, Departamento de Agronomia - Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.

<sup>(4)</sup> Pesquisadora, Embrapa Mandioca e Fruticultura - Cruz das Almas (BA).

**RESUMO:** A baía de Todos os Santos é conhecida por um dos mais importantes casos de contaminação urbana por chumbo no mundo. O presente estudo foi realizado para avaliar a distribuição espacial e fontes de Pb, Zn, As, Cd e Hg em solos circundante a BTS usando análise geoestatística. Um total de 114 amostras de solo superficial (0,0 - 0,2 m de profundidade), foram coletadas em 38 locais de amostragens e a concentração de Pb, Zn, As, Cd e Hg foram determinadas em ICP-OES ou AA-FIAS após digestão em micro-ondas. Mapas de distribuição espacial foram feitos usando o método da interpolação de Krigagem. As maiores concentrações de Pb, Zn e Cd no solo, foram encontrados próximo a cidade de Santo Amaro da Purificação, onde existe uma fundição de chumbo abandonada, demonstrando uma influência antropogênica estritamente controlada pela deposição atmosférica. A deposição atmosférica do Pb em grandes centro urbanos, oriunda da emissão veicular no passado, representa uma das principais fontes de contaminação deste metal. Ambos, As e Hg, tiveram origem litogênica, o material de origem subjacentes aos solos (rochas ígneas-metamórfica) aparentemente confirmar esta hipótese.

**Termos de indexação:** Poluição do solo; elementos traço; chumbo

### INTRODUÇÃO

A baía de Todos os Santos (BTS) é conhecida por um dos mais importantes casos de contaminação urbana por chumbo no mundo, que iniciou a partir do abandono da indústria, da deposição atmosférica e do transbordamento da bacia de rejeitos de uma usina de fundição de chumbo abandonada localizada no município de Santo Amaro da Purificação - BA . A planta de fundição de chumbo produziu até  $32 \times 10^6$  kg de barras de Pb/ano (Hatje, et al., 2006). Um estudo

epidemiológico com 396 crianças que viviam nas proximidades indicou níveis sanguíneos de Pb persistentemente elevados em 96% das crianças amostras (Carvalho et al., 1986).

A partir de uma perspectiva de uma legislação relativa à proteção do solo, é essencial distinguir entre origem de metais, se natural ou antropogênica, a fim de investigar um caso de uma possível contaminação. A concentração e distribuição de metais pesados em solos são dependentes de material de origem do solo (fonte litogênica) e fontes antropogênicas (Alloway, 2013). Métodos geoestatísticos têm sido amplamente utilizados para a interpolação espacial de metais pesados em solos e avaliação de sítios contaminados (Sun et al, 2013; Dragovic et al, 2014).

O presente estudo foi realizado para avaliar a distribuição espacial e fontes de Pb, Zn, As, Cd e Hg em solos do entorno da BTS usando análise geoestatística.

### MATERIAL E MÉTODOS

Um total de 114 amostras de solo superficial (0,0 - 0,2 m de profundidade) foram coletadas de 38 locais de amostragens, com mínima atividade humana em torno da baía (**Figura 1**). Em cada local de amostragem três amostras compostas foram formadas a partir de quatro amostras individuais. O desenho amostral foi baseado na representatividade de diferentes materiais geológicos e ordens de solo em toda a área da baía. As amostras de solo foram secas ao ar e passada através de uma peneira de 2,0 mm. Porções de 50 g foram maceradas em almofariz de ágata e passada em peneiras de 0,3 mm de abertura.

As amostras de solo foram digeridas na mistura de HNO<sub>3</sub>, HCl utilizando o Método 3051A baseada na digestão de microondas (US EPA, 2007). As concentrações de Pb, Zn e Cd em extratos foram



determinados por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), enquanto as concentrações de As e Hg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica acoplado a um gerador de hidreto (AA-FIAS). Todos os produtos químicos utilizados foram de elevada pureza. *Standard reference materials certified for elements content SRM 2709 - San Joaquin Soil from National Institute of Standards and Technology (NIST)* foi analisado como parte do procedimentos de controle de qualidade. Mapas de distribuição espacial foram feitos usando o método da interpolação de Krigagem.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de Pb, Zn e Cd no solo, foram encontrados próximo a cidade de Santo Amaro da Purificação, onde existe uma fundição de chumbo abandonada (**Figura 2**). A concentração total desses metais na escória abandonada é Pb (3%), Zn (12%) and Cd (25 mg kg<sup>-1</sup>) (Machado, 2002). Machado et al. (2013) reporta concentrações de Pb e Cd no solo maiores que 1000 e 10 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, em amostras de solos coletadas a 1 km de distância a partir da fundição de Pb enquanto que amostras de solos coletadas a 5 km de distância da fundição apresentou somente 15 e 3 mg kg<sup>-1</sup> de Pb e Cd respectivamente. Assim, no passado a deposição atmosférica oriunda da fumaça lançada pela chaminé foi uma importante fonte de Pb, Zn e Cd para os solos próximos a fundição de Pb.

Estes resultados demonstram uma influência antropogênica estritamente controlada pela deposição atmosférica no passado oriunda da chaminé da fábrica. Cd, Pb e Zn podem ser transportados por longas distancias pelo ar (Lee et al., 2007). A direção do vento provavelmente desempenhou um importante papel na dispersão da contaminação oriunda da chaminé. Considerando dois pontos próximos a chaminé da fundição (S24 e S28, **Figura 1**), somente o ponto localizado a nordeste (S24) apresenta elevada concentração de Cd, Pb e Zn. A direção preferencial do vento neste setor da costa brasileira é leste-nordeste (Lessa et al., 2009).

O mapa de distribuição espacial de Pb e As mostra pontos de elevada concentração desses metais em Salvador, uma das maiores cidades do país (**Figura 2**). Deposições atmosférica do Pb são derivadas principalmente de fontes antropogênicas, ex. emissão veicular (Wong, et al., 2003). Em contrapartida, não foi observado um notável aumento na concentração de Zn, Cd e Hg nestes solos

urbanos. Concentração de Pb em solos superficiais é mais ligado a deposição atmosférica oriunda de emissão veicular do que Cd, Cu e Zn (Hu et al., 2013).

As maiores concentrações de As foram observadas na parte Leste da baía (Salvador, S19) onde os solos são derivados de rochas ígneas-metamórficas, com elevada concentração de Fe (45,8 g kg<sup>-1</sup>, dados não mostrados), o que sugere a formação de arsênio pirita [Fe(As,S)<sub>2</sub>]. As maiores concentrações natural de As foram encontradas nos Estados Unidos em Fairbanks, Alaska, onde zonas ricas em arsênio pirita em rochas metamórficas são oxidadas (Nordstrom, 2002). Comparando duas amostras próximas a Salvador (S18 e S19) com distinto material de origem (rocha sedimentar e rocha ígnea-metamórfica, respectivamente), somente a amostra S19 mostrou elevada concentração de As, desta forma, concentração de As pode ser estritamente controlada pelo material de origem.

Altas concentrações de Hg foram encontradas em solos oriundos de rocha sedimentar ou folhelho preto. Rochas sedimentares são substancialmente mais ricas em Hg do que rochas ígneas (Yudovich e Ketris, 2005). Vários trabalhos concentraram uma distinta tendência de redução na concentração de Hg a partir de centros urbanos para áreas suburbanas áreas (Lu et al., 2012; Lv et al., 2014). Nosso trabalho, por outro lado, mostra que o Hg teve uma concentração bastante dispersa através de toda a are da baía de Todos os Santos, sugerindo que a deposição atmosférica não desempenhou um importante papel no aumento da concentração de Hg nos solos urbanos estudados.

## CONCLUSÕES

Pb, Zn, e em menor medida Cd, foram muito provavelmente originado de muitos anos de emissões descontroladas pela fundição de Pb o que aumentou o teor de destes metais nos solos próximos a fábrica. De fato, alguns pontos de amostragem na área da baía apresentam concentrações de Pb e Cd acima do valor de regulamentação (Valor Prevenção) que podem representar um risco inaceitável para os receptores humanos e ecológicos. A deposição atmosférica do Pb em grandes centro urbanos, oriunda da emissão veicular no passado, representa uma das principais fontes de contaminação deste metal. Ambos, As e Hg, tiveram origem litogênica, o material de origem subjacentes aos solos (rochas ígneas-metamórfica) aparentemente confirmar esta hipótese.



## REFERÊNCIAS

- Alloway, Brian J. (Ed.). *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* 3rd ed. Springer 614 p. 2013.
- Carvalho, F. M.; Tavares, T. M.; Silvany-Neto, A. M.; Lima, M. E. C.; Alt, F. Cadmium concentrations in blood of children living near a lead smelter in Bahia, Brazil. *Environmental Research* 1986; 40: 437–449.
- Dragovic, R.; Gajic, B.; Dragovic, S.; Đorčević, M.; Đorčević, M.; Mihailovic, N.; Onjia, A. Assessment of the impact of geographical factors on the spatial distribution of heavy metals in soils around the steel production facility in Smederevo (Serbia), *Journal of Cleaner Production* 2014; 84: 550-562.
- Hatje, V; Barros, F; Figueiredo, DG; Santos, VLCS; Peso-Aguiar, MC. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Baseline / Marine Pollution Bulletin* 2006; 52: 982-987.
- 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. *Environ Sci Pollut Res* 2013; 20: 6150–6159.
- Lee, C. S. L., Li, X. D., Zhang, G., Li, J., Ding, A. J., Wang, T. Heavy metals and Pb Isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China-Evidence of the long-range transport of air contaminants. *Atmos. Environ* 2007; 41: 432–447.
- Lessa, G. C.; Cirano, M.; Genz, F.; Tanajura, C. A. S.; Silva, R. R. Oceanografia física. In Hatje, V. and Andrade, J. B. (eds) *Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos* Salvador: EDUFBA, 2009.
- Lu, A.; Wang, J.; Qin, X.; Wang, K.; Han, P.; Zhang, S. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. *Science of the Total Environment* 2012; 425: 66–74.
- Lv, J.; Liu, Y.; Zhang, Z.; Dai, J.; Dai, B.; Zhu, Y. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in soils of Ju country (Eastern China) using multivariate and geostatistical approach. *J Soils Sediments* 2015; 15: 163-178.
- Machado, S. L. Projeto PURIFICA. Proposta para remediação de áreas impactadas pela atividade extrativa de chumbo em Santo Amaro-BA, 2002.
- Machado, S.; Rabelo, T. S.; Portella, R. B.; Carvalho, M. F.; Magna, G. A. M. A study of the routes of contamination by lead and cadmium in Santo Amaro, Brazil. *Environmental Technology* 2013; 34: 559-571.
- Nordstrom, K. Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water. *Science* vol 296 21 June 2002.
- Sun, C.; Liu, J.; Wang, Y.; Sun, L.; Yu, H. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere* 2013; 92: 517–523.
- US EPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. United States Environmental Protection Agency; 2007.
- Wong, C.S.C.; Lia, X.D.; Zhangb, G.; Qib, S.H.; Pengb. X.Z. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* 2003; 37: 767–776.
- Yudovich, Ya. E.; Ketris, M.P. Mercury in coal: a review Part 1. *Geochemistry. International Journal of Coal Geology* 2005; 62: 107–134.

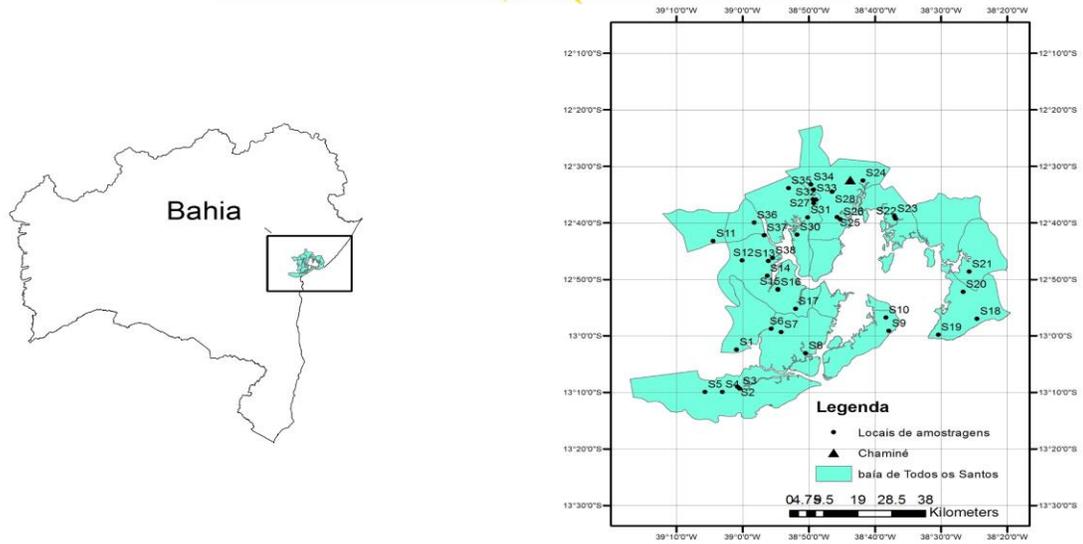


Figura 1- Mapa da área de estudo mostrando os locais de amostragens.

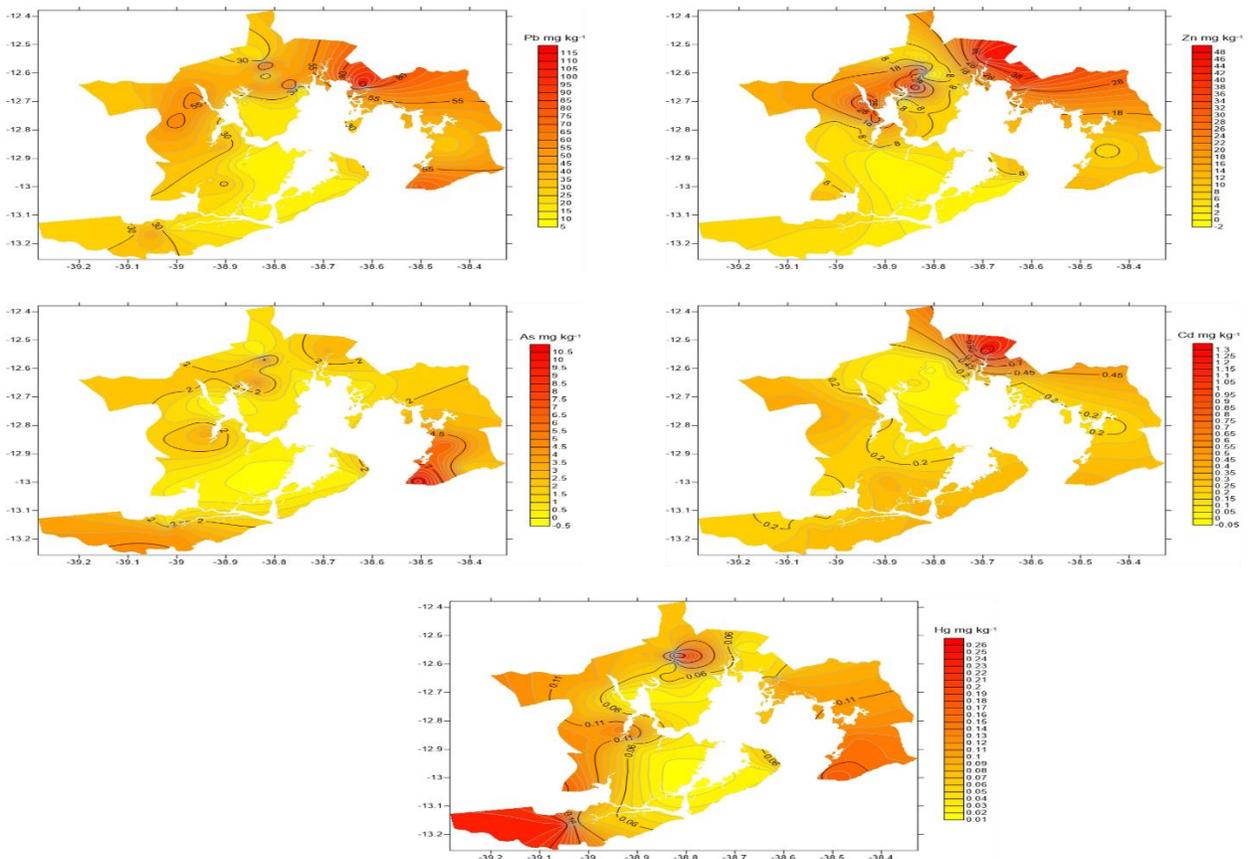


Figura 2- Mapa de distribuição espacial de Pb, Zn, As, Cd, e Hg em solos do entorno da baía de Todos os Santos-BA.