

Fontes de metais pesados usando análise multivariada em solos do entorno da baía de Todos os Santos-BA⁽¹⁾

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

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES

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

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

⁽⁴⁾ 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 as fontes de Pb, Zn, As, Cd e Hg em solos do entorno da BTS usando análise multivariada. 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. Análise multivariada foi realizada para agrupar os metais que apresentam comportamento similar, a fim de identificar fontes naturais e antropogênicas. A partir da análise de componentes principal foi possível identificar que Pb e Zn foram associados com o mesmo componente (F1) e teve sua origem de ambas fontes, antropogênica e litogênica. As e Hg foram agrupados ao segundo componente (F2) e tiveram sua origem ao material de origem do solo (rochas ígnea-metamórfica) parecem confirmar essa 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. A planta de fundição de chumbo produziu até 32×10^6 kg de barras de Pb/ano (Hatje, et al., 2006). Carvalho et al. (2003), avaliando os níveis de Pb no sangue de 47 crianças,

na faixa etária de um a quatro anos, que habitavam no entorno da fundição de Pb, observaram que o nível médio do metal no sangue foi de $17,1 \pm 7,3$ mg dL⁻¹. Segundo os autores, considera-se 9 mg dL⁻¹ um nível de intoxicação relevante para Pb.

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). Análise multivariada incluindo análise de componente principal (PCA) tem sido amplamente usada em aplicações geoquímicas para identificar fontes de poluição do solo e distinguir entre natural e antropogênica (Fang, 2011; Gu et al., 2014).

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

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 HNO₃, 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.

PCA foi realizada para agrupar os metais que apresentam comportamento similar, a fim de identificar fontes naturais e antropogênicas. Usando análise fatorial, fatores com autovalores >1 foram extraídos por PCA, e os eixos fatoriais foram rotacionados utilizando o método Varimax normalizado. Foi estabelecido o valor de 0,7 para cargas fatoriais significantes para este estudo. Rotação Varimax foi aplicada, porque a rotação ortogonal minimiza o número de variáveis com uma carga elevada de cada componente e facilita a interpretação dos resultados. A análise de correlação de Pearson foi feito para relacionar concentrações entre os vários metais, bem como relacionar tais concentrações com as propriedades do solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estatística descritiva das propriedades do solo e concentrações de metais pesados no solo são apresentados na **Tabela 1**. O teste de Kolmogorov-Smirnov confirmou que as propriedades do solo apresentaram distribuição não normal ($P < 0,05$), como também inferida por valores elevados de assimetria, com exceção da matéria orgânica (MO) e areia. O pH do solo variou de 3,9 a 7,3. A MO mostrou uma ampla variação de 7 a 60 g kg⁻¹ com um valor médio de 29 g kg⁻¹. Os solos são classificados texturalmente como arenoso, franco arenoso, franco, franco argiloso e muito argiloso. A percentagem relativamente baixa de argila, MO e a reação ácida sugeriu uma baixa capacidade de retenção de metais em solos que pode facilitar a lixiviação de metais em águas subterrâneas.

Foram encontrados coeficientes de correlação significativamente elevados ($P < 0,01$) entre Pb e Zn e As e Hg (**Tabela 2**). Correlações positivas entre os elementos pode indicar que eles têm fontes semelhantes (Lv et al., 2014). Por exemplo, Pb e Zn apresentaram as maiores concentrações tanto na escória da fábrica de fundição quanto nos solos da região. Por outro lado, as baixas concentrações de As e Hg no solo juntamente com a alta correlação entre eles sugerem que ambos os elementos são derivados principalmente do material de origem do solo. Como esperado os valores de pH foram correlacionados

positivamente com metais, especialmente Pb e Zn. A matéria orgânica não mostrou correlação com Pb, Zn e Cd e foi mal relacionados como As e Hg. Este é provavelmente devido aos baixos teores de matéria orgânica no solo da área de estudo (média 29 g kg⁻¹). Pb, Zn, As e Hg mostrou correlação significativa com os teores de argila, o que sugere que a adsorção da argila pode ser uma importante ferramenta para reter metais no solo, apesar do baixo teor de argila, este resultado também corrobora a menor concentração de metais normalmente encontrados em solos arenosos.

PCA foi usado para identificar a fonte de metais pesados no solo. Os autovalores dos dois primeiros fatores extraídos foram todos superior a 1,0 (**Tabela 3**). Por conseguinte, os metais foram agrupados em um modelo de dois componentes que é responsável por 68,9% de toda a variação de dados. O componente da matriz mostrou que Pb e Zn foram associados com o primeiro componente (F1), enquanto que o segundo componente (F2) incluí As e Hg. Cd foi o único metal que não demonstrou uma associação clara com ambos componentes, utilizando um valor de carga de 0,7 como limite, no entanto, foi observado carga elevada para F1 (0,59) (**Tabela 3**).

O componente F1 explicou 40% da variância total dos dados, sendo provavelmente de uma fonte mista, com origem tanto antropogênica quanto litogênica. Isto é confirmado pelo fato de que o ponto mais próximo da fábrica (S24) (**Figura 1**) apresenta concentrações elevadas de três metais presentes na escória (Pb, Zn e Cd), enquanto que um ponto mais longe da planta (S28) mostrou apenas elevada concentração de Pb, indicando ser de uma fonte litogênica.

O componente F2 incluindo As e Hg explicou 28,89% da variância total. Em tal caso, ambos os elementos no solo parecem ser principalmente originado a partir do material de origem do solo. A variabilidade de As e Hg pode ser controlado pelo material de origem (Wu e Zhang, 2010; Schroeder e Munthe, 1998). Concentrações de As apresentou correlação significativamente positiva com as concentrações de Fe (**Tabela 2**), sugerindo que As pode ter sido originado a partir do intemperismo do material de origem. Zarcinas et al., (2004), utilizando PCA sugeriu que As e Hg foram fortemente correlacionada com a Fe, ou seja, as variações no solo foram principalmente devido a mudanças na mineralogia do solo.

CONCLUSÕES

A PCA identificou que Pb, Zn e Cd foram associados com o mesmo componente (F1) e teve origem principalmente antropogênica enquanto Pb e Zn apresentou contribuições de ambas as fontes



(litogênica e antropogênica). As concentrações de Hg e As (F2) foram relacionadas ao componente natural, o material de origem subjacentes aos solos.

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.; Silvany Neto, A.M.; Tavares, T.M.; Costa, A.C.A.; Chaves, C.R.; Nascimento, L.D. & Reis, M.A. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. Rev. Panam. Salud. Publica/Pan. Am. J. Public Health, 13:19- 24, 2003.

Fang, S.; Hu, H.; Sun, W.; Pan, J. Spatial Variations of Heavy Metals in the Soils of Vegetable-Growing Land along Urban-Rural Gradient of Nanjing, China. Int. J. Environ. Res. Public Health 2011; 8: 1805-1816.

Gu, Y. G.; Li, Q. S.; Fang, J. H.; He, B. Y.; Fu, H. B.; Tong, Z. J. Identification of heavy metal sources in the reclaimed farm land soils of the pearl river estuary in China using a multivariate geostatistical approach. Ecotoxicology and Environmental Safety 2014; 105: 7–12.

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.

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.

Schroeder, W. H.; Munthe, J. Atmospheric mercury—an overview. Atmos Environ 1998; 32: 809–822.

US EPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. United States Environmental Protection Agency; 2007.

Wu, C.; Zhang, L. Heavy metal concentrations and their possible sources in paddy soils of a modern agricultural zone, southeastern China. Environ Earth Sci 2010; 60: 45–56.

Zarcinas, B. A.; Pongsakul, P.; McLaughlin, M. J.; Cozens, G. Heavy metals in soils and crops in southeast Asia. 2. Thailand. Environmental Geochemistry and Health 2004; 26: 359–371.

Tabela 1 – Estatística descritiva das propriedades do solo e concentração de metais pesados em solos do entorno da baía de Todos os Santos-BA.

	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	C.V. ^a %	Assimetria	Curtose
pH	4.88	3.9	7.3	0.64	13.06	1.23	1.99
g kg⁻¹							
MO	29	7.0	60.0	10.9	37.8	0.24	-0.04
Areia	575.6	40.0	959.0	230.0	39.9	-0.31	-0.27
Silte	157.1	8.0	568.0	115.4	73.5	1.3	1.07
Argila	267.3	10.0	664.0	171.9	64.3	0.31	-1.02
mg kg⁻¹							
Pb	39.45	8.95	116.25	22.12	56.26	1.02	1.34
Zn	12.52	0.0	46.25	13.18	105.26	1.37	0.69
As	1.95	0.001	12.76	2.19	112.21	2.16	6.39
Cd	0.23	0.0	2.50	0.26	113.23	6.03	51.42
Hg	0.09	0.01	0.29	0.06	68.08	0.98	0.31

^a Coeficiente de variação

Tabela 2 - Matrix de correlação entre concentração de metais pesados e algumas propriedades do solo.

Variáveis	Pb	Zn	Cd	As	Hg	Areia	Silte	Argila	MO	Fe
Zn	0.60**									
Cd	0.16	0.36*								
As	0.36*	0.15	0.18							
Hg	0.27	-0.13	-0.12	0.58**						
Areia	0.46**	0.73**	-0.34*	-0.33*	-0.32*					
Silte	0.26	0.69**	0.23	-0.04	-0.20	0.69**				
Argila	0.45**	0.52**	0.30	0.47**	0.57**	0.88**	0.26			
MO	0.24	0.24	0.19	0.37*	0.52**	0.61**	0.24	0.65**		
Fe	0.42**	0.59**	0.36*	0.55**	0.32	0.78**	0.45**	0.74**	0.52**	
pH	0.67**	0.82**	0.34*	0.40*	0.04	0.60**	0.43**	0.52**	0.22	0.55**

*, **Significância a P < 0.05 e P < 0.01, respectivamente.

Tabela 3 - Variação total explicada e matrizes de componentes (dois componentes principais selecionados) para metais pesados no solo.

Componentes	Autovalores	Variância Total %	Autovalores acumulativo	Variância acumulativa %
1	2.000172	40.00344	2.000172	40.0034
2	1.444775	28.89550	3.444947	68.8989
3	0.879889	17.59778	4.324836	86.4967
4	0.404541	8.09082	4.729377	94.5875
5	0.270623	5.41247	5.000000	100.0000

Matriz de componentes rotacionado

Elemento	Fator 1	Fator 2
As	0.191560	0.833938
Cd	0.597814	-0.081097
Hg	-0.174589	0.901111
Pb	0.703490	0.455642
Zn	0.896570	0.003585

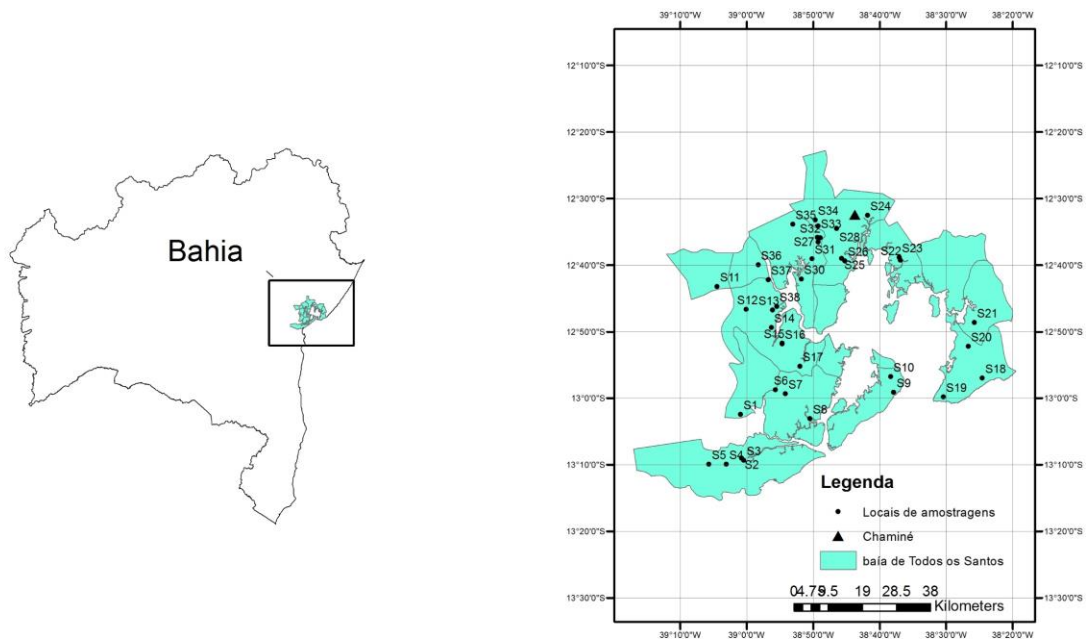


Figura 1- Mapa da área de estudo mostrando os locais de amostragens.