

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

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DOS SOLOS DE SANTO AMARO - BAHIA

Michelle Santos Monte Nero

**CRUZ DAS ALMAS-BAHIA
MAIO 2020**

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DOS SOLOS DE SANTO AMARO - BAHIA

Michelle Santos Monte Nero

Engenheira Civil

Dissertação apresentada ao Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Solos e Qualidade de Ecossistemas.

Orientador: Prof. Dr. Thomas Vincent Gloaguen

Coorientador: Prof. Dr. Oldair Del'Arco Vinhas Costa

CRUZ DAS ALMAS-BAHIA

MAIO 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

N446m

Nero, Michelle Santos Monte.
Mapeamento geoquímico dos solos de Santo Amaro
/ Michelle Santos Monte Nero._ Cruz das Almas, BA, 2020.
85f.; il.

Orientador: Prof. Dr. Thomas Vincent Gloaguen
Coorientador: Dr. Oldair Del'Arco Vinhas Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do
Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e
Biológicas, Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas.

1. Contaminação por Produtos Químicos. 2. Contaminação
ambiental. 3. Geoquímica de solos. I.Universidade Federal do
Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais
e Biológicas. II.Título.

CDD: 546.532

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

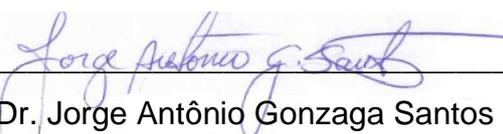
MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DOS SOLOS DE SANTO AMARO - BAHIA

**COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
MICHELLE SANTOS MONTE NERO**

Realizada em 27 de Maio de 2020



Prof. Dr. Thomas Vincent Gloaguen
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia



Prof. Dr. Jorge Antônio Gonzaga Santos
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia



Prof. Dr. Taíse Bomfim de Jesus
Universidade Estadual de Feira de Santana

Dissertação homologada pelo Colegiado de Mestrado em Solos e Qualidade de Ecosistemas em _____, conferindo o grau de Mestre em Solos e Qualidade de Ecosistemas em _____.

RESUMO

Santo Amaro da Purificação, município do Estado da Bahia no Brasil, abrigou entre 1956 a 1993 uma indústria de extração de chumbo denominada PLUMBUM Mineração e Metalurgia Ltda., que ao ser desativada gerou um grande passivo ambiental. O território desse município constitui a área do estudo cujo os objetivos foram: mapear as concentrações de 11 metais (Mg, K, Ca, Al, Si, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb, os 3 últimos considerados metais traço) e 1 semimetal (As), comparar os valores dos metais traço e do semimetal encontrados em diferentes profundidades dos solos com valores referência, com outros estudos e entre si, avaliar se as concentrações dos metais traço e semimetal são decorrentes das características naturais dos solos e apontar locais onde há maior contaminação ou poluição através da análise de índices. Para isso foram feitas coletas de amostras compostas (3 parcelas) georreferenciadas em grade não regular, com densidade amostral de 1 km de distância entre pontos, nas profundidades de 0 a 5 cm, 5 a 20 cm e 20 a 40 cm dos solos utilizando trado de aço inoxidável manual. Ao todo foram coletadas 570 amostras para representar 190 pontos. As amostras foram submetidas ao processo de secagem ao ar, destorroamento, peneiramento para obter partículas < 2 mm e separação de 2 g de cada amostra para serem submetidas a leitura da composição química do solo por espectrômetro portátil XRF da marca Bruker modelo Titan 600. Os dados obtidos foram submetidos a testes estatísticos descritivos, de normalidade (Shapiro-Wilk) a 5% de significância e transformações logarítmicas e Box-Cox. Em seguida foram tratados geoestatisticamente por krigagem no programa SAGA GIS 7.4 e os mapas de interpolação foram importados para o QGIS 3.10 para finalizar o mapeamento de concentrações, de fatores de contaminação e de fatores de enriquecimento dos metais. De todos os elementos apenas o Ti teve distribuição normal. Chegou-se à conclusão de que a ordem crescente de concentrações médias de metais traço nos solos por formação geológica é: Solos derivados dos Depósitos Flúvio-Lagunares < do Complexo Santa-Luz < das Coberturas Detrito-Lateríticas < do Grupo Brotas < do Grupo Ilhas < dos Depósitos de Mangue < do Grupo Santo Amaro. A ordem por classes de solos é: Neossolos < Latossolos < Argissolos < Cambissolos < Vertissolos. Os Vertissolos formados a partir dos sedimentos das rochas do Grupo Santo Amaro, são os solos que apresentaram as maiores concentrações de Cu, Zn e Pb, sendo, portanto, os mais poluídos de Santo Amaro, principalmente na zona urbana. Os primeiros 5 cm de solo são os mais poluídos e a poluição por Cu se dispersa em 3%, por Zn em 19% e por Pb em 21% da área do município. A poluição por Zn e Pb persiste no perfil com o aumento da profundidade. O Fator de Contaminação e o Fator de Enriquecimento seguiram a ordem crescente As < Zn < Cu < Pb.

Palavras-chave: Contaminação ambiental. Metais pesados. Mapeamento. Geoquímica de solos. Santo Amaro.

ABSTRACT

Santo Amaro da Purificação, a county in the State of Bahia in Brazil, housed between 1956 and 1993 a lead extraction factory called PLUMBUM Mineração e Metalurgia Ltda., which, when deactivated, generated a great environmental liability. The territory of this county constitutes the study area whose objective was: to map the concentration of 11 metals (Mg, K, Ca, Al, Si, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb, the 3 last trace metals) and 1 semimetal (As), compare the trace metal values and semimetal found in different soil depths with reference values, with other studies and with each other, assess if the concentration levels of trace metals and semimetal are due to natural soil characteristics and point out places where there is greater contamination or pollution through the analysis of indices. For this, collections of composite samples (3 plots) were made georeferenced in a non-regular grid, with a sampling density of 1 km of distance between points, at depths of 0 to 5 cm, 5 to 20 cm and 20 to 40 cm from the soil using auger stainless steel manual. Altogether 570 samples were collected to represent 190 points. The samples were subjected to the process of air drying, breaking, sifting to obtain particles <2 mm and separating 2 g of each sample to be subjected to reading the chemical composition of the soil by a portable XRF spectrometer from the Bruker model Titan 600. The obtained data were submitted to descriptive statistical tests, of normality (Shapiro-Wilk) at 5% of significance and logarithmic transformations and Box-Cox. Then they were treated geostatistically by kriging in the SAGA GIS 7.4 program and the interpolation maps were imported into QGIS 3.10 to finalize the mapping of concentrations, contamination factors and metal enrichment factors. Of all the elements, only Ti had a normal distribution. It was concluded that the increasing order of average concentrations of trace metals in soils by geological formation is: Soils derived from the Fluvio-Lagoon Deposits <of the Santa-Luz Complex <of the Detrito-Lateritic Roofs <of the Brotas Group <of the Ilhas Group <of the Mangue Deposits <of the Santo Amaro Group. The order of soil classes is: Neossols <Latosols <Argisols <Cambisols <Vertisols. The Vertisols formed from the sediments of the rocks of the Santo Amaro Group, are the soils that presented the highest concentrations of Cu, Zn and Pb, being, therefore, the most polluted of Santo Amaro, mainly in the urban area. The first 5 cm of soil are the most polluted and pollution by Cu is dispersed in 3%, by Zn in 19% and by Pb in 21% of the county's area. Pollution by Zn and Pb persists in the profile with increasing depth. The Contamination Factor and the Enrichment Factor followed the ascending order As <Zn <Cu <Pb.

Keywords: Environmental contamination. Heavy metals. Mapping. Soil geochemistry. Santo Amaro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização do município de Santo Amaro - BA	22
Figura 2 - Grid Amostral das coletas feitas em Santo Amaro	28
Figura 3 - Espectrômetro XRF Bruker Titan 600	29
Figura 4 - Distribuição do Pb antes da transformação Box Cox e depois	31
Figura 5 - Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre	35
Figura 6 - Mapa de concentração de Mg nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	38
Figura 7 - Mapa de concentração de Ca nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	39
Figura 8 - Mapa de concentração de K nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	39
Figura 9 - Mapa de concentração de Fe nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	41
Figura 10 - Mapa de concentração de Mn nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	41
Figura 11 - Mapa de concentração de Ti nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	42
Figura 12 - Mapa de concentração de Al nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	42
Figura 13 - Mapa de concentração de Si nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	43
Figura 14 - Mapa de concentração de As nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	45
Figura 15 - Mapa de concentração de As por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	46
Figura 16 - Mapa de concentração de Cu nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	46
Figura 17 - Mapa de concentração de Cu por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	47
Figura 18 - Mapa de concentração de Zn nos solos do município de Santo Amaro, nas	

profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	49
Figura 19 - Mapa de concentração de Zn por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	49
Figura 20 - Mapa de concentração de Pb nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	50
Figura 21 - Mapa de concentração de Pb por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg ⁻¹	50
Figura 22 – Mapas Geológico, Pedológico e Hipsométrico do município de Santo Amaro - BA	51
Figura 23 - Concentração de metais e semimetal em solos de ocorrência em diferentes formações geológicas no município de Santo Amaro – BA	54
Figura 24 - Concentração média de metais e semimetal em diferentes classes de solos no município de Santo Amaro – BA	58
Figura 25 - Mapa de Fator de Contaminação por As nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	61
Figura 26 - Mapa de Fator de Enriquecimento por As nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	61
Figura 27 - Mapa de Fator de Contaminação por Cu nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	62
Figura 28 - Mapa de Fator de Enriquecimento por Cu nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	62
Figura 29 - Mapa de Fator de Contaminação por Zn nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	65
Figura 30 - Mapa de Fator de Enriquecimento por Zn nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	65
Figura 31 - Mapa de Fator de Contaminação por Pb nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	66
Figura 32 - Mapa de Fator de Enriquecimento por Pb nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Contaminação em Santo Amaro - BA	11
2.2	Metais traço e seu comportamento no solo	12
2.3	Influência da geologia e das propriedades do solo na concentração de metais	14
2.4	Valores de Referência de Qualidade (VRQs) e concentrações naturais	15
2.5	Espectrometria de Fluorescência de Raio X	16
2.6	Geoestatística	17
2.7	Mapeamento geoambiental	19
2.8	Estudos ao redor do mundo	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Área de estudo	22
3.1.1	Localização, Clima, Vegetação e Relevo	22
3.1.2	Geomorfologia	23
3.1.3	Geologia	24
3.1.4	Pedologia	26
3.2	Coleta, tratamento e análise das amostras	27
3.2.1	Coleta das amostras	27
3.2.2	Tratamento das amostras	28
3.2.3	Análise através de Espectrometria por Fluorescência de Raio X	29
3.3	Tratamento estatístico, geoestatístico, mapeamento e gráficos de médias	31
3.3.1	Tratamento estatístico	31
3.3.2	Tratamento geoestatístico	32
3.3.3	Mapeamento	32

3.3.4 Gráficos de médias	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Distribuição espacial da concentração de metais e semimetal nos solos de Santo Amaro - BA	34
4.2 Influência do material de origem dos solos sobre teores de metais e semimetal	51
4.3 Concentração de metais e semimetal por classes de solos do município de Santo Amaro	56
4.4 Índices de poluição: Fator de Contaminação e Fator de Enriquecimento	60
5 CONCLUSÕES	67
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÊNDICE A – Curvas de calibração por regressão linear dos metais e semimetal para PRXF 1 e PRXF 2	75
APÊNDICE B – Variogramas dos metais traço (As, Cu, Zn E Pb) para as profundidades 0 a 5 cm, 5 a 20 cm e 20 a 40 cm de solo	79

1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional mundial e o conseqüente avanço rápido da industrialização e da urbanização, geram um importante incremento nos resíduos gerados pela atividade humana. Quando gases, líquidos ou sólidos são indevidamente lançados ao ambiente podem contaminar a atmosfera, os mananciais de água, os seres vivos em geral e os solos, ou em casos mais graves poluir. Substâncias tóxicas podem ser liberadas tanto dos resíduos em si dispostos de maneira inadequada, quanto proveniente dos processos de manejo desses.

O município de Santo Amaro da Purificação abrigou entre 1956 a 1993 (MACHADO et al., 2012) uma indústria de extração de chumbo denominada COBRAC – Companhia Brasileira de Chumbo, que posteriormente passaria a se chamar PLUMBUM Mineração e Metalurgia Ltda., que gerou um grande passivo ambiental prejudicial não só ao ambiente, mas também à saúde de muitos habitantes da cidade (ANDRADE; MORAES, 2013). Provavelmente por causa desse passivo ambiental, muitas pessoas sofreram de doenças nos ossos, anemia, lesões renais, hipertensão, câncer de pulmão, impotência sexual, abortos espontâneos e má formações fetais (CETEM, 2012).

O processo metalúrgico de extração do Pb proveniente da galena (PbS) envolvia não só o chumbo, mas também muitos outros elementos químicos principalmente arsênio, cádmio, cobre, dióxido de enxofre e zinco (SILVA, 2003), os quais eram eliminados por gás ou vapor, descartados em forma de efluentes e águas de drenagem no Rio Subaé e os líquidos provenientes da bacia de rejeitos contendo esses elementos usualmente transbordavam em período chuvoso. Durante seu funcionamento as escórias e derivados da mineração de chumbo foram utilizadas pela população e pelos órgãos governamentais locais para a construção de pavimentações e aterros residenciais e após desativada, essas escórias e derivados de chumbo foram abandonadas nas suas dependências, ao ar livre (MACHADO ET AL., 2010).

O problema da contaminação de Santo Amaro foi investigado por cientistas ao longo dos anos e vários estudos já foram realizados tentando entender o problema e propor soluções como por exemplo os estudos feitos por (ANDRADE; MORAES, 2013; ANJOS; SÁNCHEZ; BERTOLINO, 1997; ASEVEDO, 2012; BOMFIM et al., 2018; CARVALHO JR., 2018; MACHADO et al., 2012). Alguns estudos observaram os efeitos dos metais em níveis considerados tóxicos aos humanos, avaliando

concentrações de chumbo em cabelos de crianças e níveis de concentração de chumbo no sangue. A questão é tão grave que algumas crianças já nasceram com altos níveis de chumbo na corrente sanguínea mesmo tendo nascido depois da desativação da indústria (MACHADO et al., 2012).

O mapeamento da concentração de metais nos solos no território do município de Santo Amaro – Bahia oferece a oportunidade de responder a diversas perguntas de interesse para os gestores públicos das áreas de saúde, econômica, social e política, tais como: Todo o território do município de Santo Amaro pode ser considerado como contaminado? A contaminação está restrita à camada mais superficial do solo? Existem locais onde a contaminação ultrapassou valores preestabelecidos a ponto de ser classificada como poluição?

Parte-se do pressuposto que muitos locais dos solos do município estão contaminados e/ou poluídos por ação antrópica e que isso não se restringe às camadas superficiais, tendo em vista que os efluentes da indústria contaminaram mananciais, que os particulados foram dispersos pela chaminé e que escórias foram utilizadas como aterro e componente de pavimentos. Então o objetivo desse estudo é mapear as concentrações de 11 metais (Mg, K, Ca, Al, Si, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb, os 3 últimos considerados metais traço) e 1 semimetal (As) nos solos de Santo Amaro.

Para tanto, foram estabelecidas as seguintes etapas para alcançar a meta: comparar valores de metais encontrados em diferentes profundidades dos solos com valores de referência, de outros estudos e entre si; avaliar se os níveis de concentração dos metais são decorrentes das características naturais dos solos; apontar locais onde há contaminação ou poluição através da análise de índices, realizando-se para isso uma pesquisa de finalidade aplicada, com objetivo descritivo e explicativo, sob uma abordagem quali-quantitativa, utilizando o método dedutivo e com os procedimentos de pesquisa de campo e bibliográfica.

No primeiro subitem da pesquisa, apresenta-se os mapas de concentração dos metais e faz-se uma comparação do seu comportamento espacial nas diferentes profundidades e com relação a valores de referência e outros estudos. No segundo e terceiro subitem, explica-se o comportamento do conjunto amostral, as características dos materiais parentais e dos solos e a influência de ambos sobre as concentrações dos metais. No quarto subitem, analisa-se a influência da ação antrópica através dos fatores de enriquecimento e de contaminação por metais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminação em Santo Amaro - BA

A cidade de Santo Amaro da Purificação no estado da Bahia passava por um processo de rápida industrialização quando foi implantada a indústria de fundição de chumbo COBRAC (Companhia Brasileira de Chumbo), subsidiária da multinacional Penarroya. Cerca de 260 operários, eram responsáveis pela produção de 32000 toneladas de barras de chumbo por ano (CARVALHO et al., 1986).

A COBRAC, que posteriormente passou a se chamar Plumbum, funcionou durante 32 anos e descartou a escória de suas atividades de diversas maneiras, incentivando a utilização como agregado para pavimentação de ruas da cidade pelo governo municipal e distribuindo-as à população que as utilizou como aterro em quintais, nos pavimentos de escolas e etc. (MACHADO et al., 2004). Além disso, a indústria expelia partículas pelas chaminés, despejava diretamente seus efluentes no Rio Subaé, indiretamente as águas de transbordamento da sua bacia de rejeitos e as águas de drenagem do estoque no rio (MACHADO ET AL., 2010).

Diversos estudos do caso de Santo Amaro já foram desenvolvidos sob diversas perspectivas, alguns a respeito da contaminação ambiental (BOMFIM et al., 2018; DE ANDRADE LIMA; BERNARDEZ, 2017; MACHADO ET AL., 2010; MOTTA et al., 2017; SANTOS, 2015), impacto na saúde humana (CARVALHO et al., 1986; SILVA, 2003), remediação (ANJOS; SÁNCHEZ; BERTOLINO, 1997; BATISTA et al., 2017) e política (ANDRADE; MORAES, 2013). Carvalho et al.(1986), por exemplo, investigaram a intoxicação por chumbo entre crianças de Santo Amaro, levantando a concentração zinco protoporfirina entre crianças de um a nove anos, divididas por áreas mais próximas à indústria e áreas mais afastadas, concluindo que as taxas zinco protoporfirina e chumbo estavam muito elevadas e tinham relação com a proximidade da fábrica. Anjos, Sánchez e Bertolino (1997), propuseram medidas para remediação da área contaminada da Plumbum.

O relatório “Avaliação de Risco à Saúde Humana por Metais Pesados em Santo Amaro da Purificação / Bahia” (SILVA, 2003), identificou que os sedimentos e os moluscos do Rio Subaé continham níveis de metais tóxicos acima dos valores de referência. Andrade e Moraes (2013) fizeram um levantamento dos estudos de contaminação por chumbo em Santo Amaro feitos até aquele momento e chegaram à

conclusão de que o índice de retorno dessas pesquisas à comunidade foi inexpressivo.

Batista et al.(2017) estudaram as mudanças induzidas no crescimento de quatro espécies de plantas devido à toxicidade do chumbo e descobriram que a bioacumulação de Pb nas plantas cresceu linearmente com a exposição às concentrações, que o vetiver foi a planta com maior concentração desse elemento nos brotos e o girassol nas raízes e que as duas plantas têm potencial para serem utilizadas como fitoestabilizadores. Bonfim et al (2018) fizeram uma caracterização morfológica, física e química de solos de mangue sob influência fluvial e marinha na Bacia do Rio Subaé e chegaram à conclusão que os solos sob influência fluvial contêm os maiores níveis de contaminação por Pb devido à proximidade da companhia de mineração Plumbum e os solos mais distantes da fábrica contêm os níveis mais baixos.

Motta et al. (2017) fizeram uma análise morfométrica da Bacia Hidrográfica do Rio Subaé que permite um melhor embasamento para o estudo de contaminação de metais na região, chegando à conclusão que o padrão de drenagem da bacia tem a forma dendrítica, que a área de drenagem é 559.23 km² com perímetro de 167.56 km, que a bacia possui forma alongada, com densidade de drenagem regular em relevo ondulado a suavemente ondulado, com potencial de escoamento e não susceptível às enchentes. De Andrade Lima e Bernardez (2017) caracterizaram a contaminação do solo ao redor da antiga fundição primária de chumbo em Santo Amaro e descobriram que a contaminação se restringe a 500 m ao redor da chaminé e à profundidade de 20 cm de solo e que o Pb em forma biodisponível está presente principalmente na forma de cerussita (PbCO₃), mineral produto de alteração da galena.

Portanto diante da importância da questão da contaminação, pois ainda se faz presente até os dias atuais e ainda não houve ações de grande e efetivo impacto para a remediação, segue a necessidade de estudos que viabilizem melhores decisões por parte dos poderes públicos e/ou privados.

2.2 Metais traço e seu comportamento no solo

A contaminação do solo se dá quando elementos ou substâncias químicas que ocorrem normalmente no solo, excedem as concentrações consideradas naturais. Já

a poluição se dá quando a contaminação é alta o suficiente para representar risco à saúde humana e ao ambiente ou quando um elemento ou substância não presente naturalmente no solo passa a existir por ação antrópica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Os metais são elementos que ocorrem naturalmente nos organismos vivos, sedimentos, solos e na água em concentrações consideradas normais (DUNG et al., 2013). Metais com número atômico maior que 20 unidades de massa atômica ou peso específico maior que 5 g/cm^3 (CALLEGARIO; DOS SANTOS; AMARAL, 2015), são denominados de metais traço e não são biodegradáveis. O destino e a biodisponibilidade dos metais traço no solo depende principalmente da espécie química formada e das características físicas e químicas do solo, pois a fração móvel desses elementos nas fases do solo se comporta como cátions bivalentes e são controladas por um equilíbrio dinâmico entre essas fases (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Esses processos termodinâmicos de especiação química que acontecem no solo são determinados principalmente pelo potencial hidrogeniônico (pH) e pelo potencial de redução (Eh), que também controlam as propriedades físicas e químicas do solos como a capacidade de troca catiônica (CTC), a presença de carbonatos, os hidróxidos de Fe e Mn e os argilominerais. Dentre os cátions de oxidação variável mais comuns e que mais influenciam a associação dos cátions de metais traço durante os processos intempéricos está o Fe. Metais traço com potencial iônico entre 3 e 12 tendem a formar íons complexos ou hidrolisados e abaixo de 3 tendem a permanecer no sistema como íons livres (móveis ou biodisponíveis) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Esses íons livres podem poluir não só os solos mas também os mananciais subterrâneos, através da lixiviação do solo contaminado e as consequências disso são prejudiciais para a saúde humana, pois estamos expostos a ingerir a água e os alimentos (vegetais e animais) que ocasionalmente possam estar contaminados (AIMAN et al., 2016).

O beneficiamento de minérios, um dos processos existentes na indústria de mineração, gera uma grande quantidade de rejeitos cujo volume é inversamente proporcional à concentração do mineral de valor econômico presente na amostra. Para cada grama de ouro, por exemplo, são gerados 10 kg de rejeitos (BOSCOV, 2008). Esses rejeitos dispostos de maneira inadequada, contribuem para a contaminação dos solos, águas de superfície, águas subterrâneas, pessoas e animais (PALMA; SCUDELARIABILIO; DE MATOS, 2015). Os poluentes que dispersam

verticalmente através de camadas não saturadas do solo e atingem o fluxo subterrâneo dissolvem-se neste ou mantêm-se como uma fase líquida imiscível, se espalhando pelo subsolo à medida que se movem, formando a pluma de contaminação que nada mais é do que a extensão da contaminação (BOSCOV, 2008).

O monitoramento da concentração desses metais é de extrema importância, pois eles podem ficar biodisponíveis por tempo indeterminado e a remediação geralmente é trabalhosa, custosa e em alguns casos inviável (DUNG et al., 2013). A persistência de metais traço contaminantes é mais duradoura nos solos que em outros compartimentos da biosfera e é dissipada lentamente por lixiviação, erosão, deflação e captação pelas plantas. O tempo de lixiviação desses elementos em florestas tropicais, para se ter uma ideia, é de aproximadamente 40 anos e o Zn e o Pb são os elementos mais comumente enriquecidos em muitas cidades ao redor do mundo, por serem os mais difíceis de lixiviar (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.3 Influência da geologia e das propriedades do solo na concentração de metais

A geoquímica é a área da ciência que engloba a investigação do comportamento dos elementos químicos naturais no solo. Esses elementos químicos, incluindo os metais traço considerados poluentes, são os responsáveis pela formação dos minerais. Os minerais são compostos organizados em formas cristalinas formados pelos íons dos elementos químicos. As rochas são um agregado natural de vários minerais (LEPSCH, 2011).

Uma rocha aflorada na superfície terrestre é suscetível ao intemperismo que é um conjunto de transformações físicas e químicas. Essa primeira camada de rocha alterada por sua vez passa pela pedogênese que é o conjunto de transformações estruturais, de reorganização e de transferência que dão origem ao solo. Os dois fenômenos são influenciados pelo clima e relevo local, organismos presentes no ambiente, tipo de rocha parental e tempo. Esses processos diferenciam as propriedades físicas e químicas e determinam a proporção de coloides, fragmentos de rocha ou de matéria orgânica de tamanho infinitesimal, que apresentam alta superfície específica e densidade de cargas que possibilitam a adsorção de metais (BRADY; WEIL, 2012).

A litologia tem fundamental importância sobre a concentração de metais no solo, superando até a importância dos processos pedogênicos, pois os elementos e

substâncias químicas do material parental são transmitidas ao solo. Por isso é possível encontrar uma mesma classe de solo com características químicas distintas em locais diferentes em decorrência do tipo de rocha do qual foi originado (GLOAGUEN; PASSE, 2017).

A avaliação da origem de metais traço em um solo é necessária para saber as concentrações naturais do metal no solo. Esta informação é essencial para determinar se existe contaminação por ação antrópica e quando associada aos valores limites estabelecidos por legislação para aquele metal é possível determinar o seu nível de perigo.

2.4 Valores de Referência de Qualidade (VRQs) e concentrações naturais

O monitoramento de concentração de metais nos solos depende da comparação de concentrações locais com valores preestabelecidos, que possibilitam determinar se existe contaminação ou não no local e qual o nível dessa contaminação (CONAMA, 2013) . Existe uma carência de estudos sobre esses valores que sirvam de base para comparação em muitos estados do Brasil, como por exemplo Amapá, Roraima, Acre, Bahia, Ceará, Goiás, Paraná, Rio de Janeiro e Santa Catarina (REIS et al., 2017).

Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) são estabelecidos por órgãos governamentais e os valores de concentrações naturais são oriundos de estudos anteriores realizados em diversos tipos de solos de regiões/locais diferentes do mundo. Quando não existe um valor base para comparação do local ou região que se pretende estudar, comumente devem ser utilizados valores de um lugar mais próximo, pois não é adequado utilizar valores de lugares distantes porque as características pedogenéticas dos solos podem ser muito diferentes (CALLEGARIO; DOS SANTOS; AMARAL, 2015).

A Resolução 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009) instituiu a Resolução 420/2009 que define que no Brasil, os Valores Orientadores de Referência de Qualidade, de Prevenção e de Investigação (VRQs) para substâncias naturalmente presentes no solo, necessários para a avaliação de qualidade do solo com relação à presença de substâncias químicas, devem ser estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal. A resolução estabeleceu o ano de 2014 como data limite para os órgãos

ambientais estaduais apresentarem suas normas. Entretanto, só os estados de São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo, Pará, Rondônia, Mato Grosso, Pernambuco, Paraíba, Piauí, Rio Grande do Norte e recentemente Sergipe, já estabeleceram seus valores.

A Bahia não possui VRQs estabelecidos até o presente momento, mas existe estudo nas rochas da Bacia do Recôncavo que estabelece valores de concentração natural para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Gloaguen e Passe, 2017); em Solos dos Tabuleiros do Recôncavo (Latosolos derivados do Grupo Barreiras) onde estimou-se a concentração de Cu, Cd, Cr, Co, Ni, Zn, Pb, Mo, Mn, Fe, Ti e Al (Carvalho, Vilas-Boas, Fadigas, 2010), em materiais geológicos do Baixo Sul da Bahia determinando VRQs para 14 elementos em Latossolo, Argissolo e Espodossolo (Mascarenhas, 2018) e em solos derivados das rochas do Greenstone Belt Rio Itapicuru no semiárido que determinou os valores de teores naturais de metais e estabeleceu VRQs para Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe e Mn (Santos, 2016).

2.5 Espectrometria de Fluorescência de Raio X

As técnicas de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado e a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), têm sido tradicionalmente utilizadas para determinação de concentrações de metais traço e metais pesados em solos e sedimentos. Porém essas técnicas exigem o pré-tratamento das amostras através da digestão ácida, o que leva tempo e pode ocasionar contaminação durante esse processo (MCCOMB et al., 2014). Além disso, pode ocorrer uma digestão incompleta dos minerais do solo, como é o caso da extração por hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), subestimando as concentrações totais dos elementos alvo caso haja formas não extraíveis (TAKEDA et al., 2011).

Segundo McComb et al. (2014) a técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raio X vem se estabelecendo como mais vantajosa que as demais, por aumentar a velocidade com a qual as análises ficam prontas, diminuir a geração de resíduos, reduzir custos das análises, possibilitar ensaios não destrutivos, requerer uma preparação mais simplificada das amostras e seu aparelho ser portátil. Apesar de ser uma técnica capaz detectar múltiplos elementos, pode ocorrer que a sensibilidade de detecção de algum elemento seja eventualmente comprometida no aparelho devido a

altos níveis de concentração mínima para detecção (LOD), resultantes da geometria do aparelho e dos efeitos da matriz de amostra (TOWETT; SHEPHERD; CADISCH, 2013). Devido a essa condição limitante do PXRf, o cádmio que é um elemento já amplamente reconhecido como contaminante dos solos de Santo Amaro, não pôde ser detectado (CARVALHO JR., 2018).

A teoria que embasa a técnica de Espectrometria por Fluorescência de Raio X é a de que um raio X incidente excita o átomo criando um espaço em uma camada interna (K, L, M) forçando a transição de um elétron de uma camada mais externa para preencher este espaço na camada mais interna, para que o átomo volte à sua configuração estável. Essa transição de elétrons emite fótons com energia na região do espectro eletromagnético do raio X, equivalente à diferença de energia entre as duas camadas. Cada elemento tem um espectro eletromagnético de raio X onde existe a probabilidade de uma transição ocorrer. A detecção da energia desses fótons fluorescentes permite a determinação quantitativa do elemento e o tipo de espectro, a determinação qualitativa do elemento em uma amostra (KALNICKY; SINGHVI, 2001).

O limite de quantificação do aparelho XRF é o nível acima do qual os resultados quantitativos podem ser detectados com certo grau de confiança, ou seja, são as medidas acima da menor concentração do analito detectável pelo equipamento (LOD) (MCCOMB et al., 2014). O aumento no tempo médio de análise melhora a performance do aparelho e diminui o limite de detecção (KALNICKY; SINGHVI, 2001). A precisão de leitura é estabelecida através de testes de comparação de concentrações de elementos medidos em padrões com as concentrações certificadas desses padrões (TOWETT; SHEPHERD; CADISCH, 2013). Uma precisão de leitura viável para utilização do XRF nas abordagens ambientais é aquela em que as análises dos materiais de referência apresentem variação dos resultados por volta de 20% dos valores certificados para elementos alvo que tenham concentrações maiores que 10 vezes o limite de detecção do aparelho. A exatidão dos resultados é muito influenciada pela estabilidade de calibração do instrumento (KALNICKY; SINGHVI, 2001).

2.6 Geoestatística

Na geologia a configuração geométrica espacial é muito importante, pois normalmente se utilizam dados amostrais com coordenadas geográficas definidas, que conseqüentemente impõem a apresentação dos resultados através de mapas,

exigindo para tanto o uso de metodologias específicas, no caso a geoestatística. A função da metodologia geoestatística de tratamento de dados consiste em prever o comportamento espacial de uma variável regionalizada. Existe a possibilidade de que o valor de cada ponto no espaço esteja relacionado com outros pontos a certa distância, e provavelmente quanto menor a distância entre os pontos, maior a correlação entre eles. Em uma variável com condicionamento espacial (regionalizada), além de os valores tenderem a ser muito próximos entre pontos amostrais vizinhos e progressivamente diferentes à medida que a distância aumenta até tornarem-se independentes, o peso de influência de cada amostra também diminui com a distância e apesar da existência de uma relação de um ponto para outro, devido à gênese dessas amostras, também existe uma variação imprevisível e aleatória (LANDIM, 2006).

Esse é o princípio do método da krigagem (KRIGE, 1951), que consiste na interpolação estimativa de valores no espaço a partir do semivariograma, atribuindo pesos às amostras através da ponderação pelo inverso das distâncias (krigagem ordinária). Na krigagem, a covariância e o variograma adotam a hipótese de que não existe média constante e variância finita no conjunto de amostras, o que permite inferir estatísticas a respeito de dois pontos com uma distância qualquer entre si. A partir disso é possível determinar um modelo de correlação espacial que é ajustado posteriormente para um modelo teórico que possibilitará determinar os valores para qualquer local dentro do espaço estudado (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

O variograma mede a variação geológica espacial entre amostras em função da distância. Essa variação pode ser diferente quando mudam as direções, como no caso camadas inclinadas de sedimentos, onde ocorre maior correlação entre valores na direção horizontal do que na vertical (LANDIM, 2006). Para um conjunto de valores em intervalos regulares n , onde x são os valores dessa variável regionalizada e h a distância, a semivariância é dada pela equação 1:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum (x_{i+h} - x_i)^2 \quad (1)$$

O semivariograma é o gráfico da semivariância contra a distância h . Quando $\gamma(h)$ é igual à variância à priori dos dados, a semivariância atinge um patamar (*sill*) e a distância h do zero a esse ponto é o alcance (*range*). O efeito pepita C_0 ocorre

quando $\gamma(0) = 0$ para distâncias infinitesimais e pode ser explicado por variação espacial desconhecida. Quando a aleatoriedade é muito significativa, ocorre o efeito pepita puro, onde não há correlação entre valores. A partir disso é possível estabelecer modelos teóricos de variogramas. Os modelos esférico, exponencial e gaussiano costumam explicar a maioria dos fenômenos espaciais (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

2.7 Mapeamento geoambiental

A busca por soluções para problemas de contaminação nos solos envolve estudos multidisciplinares que englobam vertentes das Engenharias, das Ciências Ambientais e das Ciências dos solos que investigam as interações dos materiais geológicos com a atmosfera, a biosfera, a hidrosfera e a litosfera. Essa busca por soluções passa pelo monitoramento ambiental, que avalia as alterações das condições naturais das propriedades de rochas e solos ocasionadas por acréscimo de produtos químicos advindos da ação antropogênica (ZUQUETTE, 2015). Segundo Barbieri (2016), a avaliação das alterações das concentrações naturais não é suficiente para um diagnóstico pois o estado de contaminação dos solos não fica muito bem explicado apenas com a determinação das concentrações de metais nos seus horizontes superficiais.

Os geoindicadores, que são índices que mensuram fenômenos e processos geológicos na litosfera para avaliações ambientais, são mais adequados para monitoramento ambiental visto que demonstram não só a presença, mas também a intensidade da deposição antropogênica de contaminantes no solo. Além do desenvolvimento de geoindicadores, o estudo ambiental também engloba o mapeamento geoambiental (ZUQUETTE, 2015).

O Sistema de Informações Geográficas (SIG) é uma geotecnologia (ferramenta de geoprocessamento) que permite correlacionar um banco de dados dotado de significado lógico (de aspectos sociais, ambientais, físicos etc.) com suas coordenadas geográficas e o mapa é um dos produtos dessa geotecnologia. É uma ferramenta poderosa, capaz de trabalhar com números infinitos de informações em pouco tempo (FITZ, 2008).

Carvalho Jr. (2018) por exemplo, mapeou o enriquecimento por metais no solo

de Santo Amaro, medindo as concentrações de 47 pontos amostrais em 46 km² ao redor da fábrica Plumbum nas profundidades de 0 a 5cm e 0 a 20cm do solo e concluiu que houve enriquecimento considerável dos elementos estudados sendo 70,8% do Pb, 20,9% do Zn, 60,3% do Cu e 56,4%. Ainda na região, Asevedo (2012) mapeou a geoquímica de solos contaminados por metais (Pb, Zn, As e Cu) medindo as concentrações de 49 pontos amostrais em uma malha de 576 km² que contém 48% de área do município de Santo Amaro, nas profundidades de 0 a 5 cm e 30 a 60 cm do solo e concluiu que a área rural estava poluída numa grande extensão e que todos os pontos estudados apresentaram um índice de poluição superior ou igual a moderado.

Como esses estudos anteriores foram ou de alta densidade (10 amostras por 10km²) restrito às redondezas da fábrica ou de baixa densidade (menos de 1 amostra por 10km²) em 48% do território do município, o presente estudo se fez necessário para executar um mapeamento geoambiental em todo o município (493 km²) com densidade de 3 amostras a cada 10km², capaz de elucidar muitas questões a respeito da contaminação e/ou poluição dos solos e ainda mostrar como essa se distribui ao longo da superfície estudada, ou seja, como se comporta a pluma de contaminação.

2.8 Estudos ao redor do mundo

Existe também um grande interesse internacional a respeito de contaminação por metais em solos e inúmeros países e continentes vêm desenvolvendo estudos nessa área nas últimas décadas. Chen et al. (2015) por exemplo, estudaram as características de contaminação e risco à saúde dos metais pesados nos solos da China. Eles relataram que a distribuição espacial da poluição do solo por metais nas províncias do sul da China foi relativamente maior que nas demais províncias e atribuíram o resultado ao alto valor de concentração natural e ao aumento de atividades humanas na região.

Já Chakraborty et al.(2017) fizeram uma avaliação rápida da contaminação de solos de mineração da Romênia via espectrometria de fluorescência de raios X portátil utilizando amostras fundidas. Eles concluíram que o Pb excedeu o valor referência de qualidade estabelecido em 91.09% da área, seguido pelo As (81.20%), Cu (41.52%), Zn (26.69%), e Cr (5.58%). A pesquisa de Chen et al. (2015) e de Chakraborty et al. (2017), assemelham-se com o presente estudo pois tratam-se de áreas em que os

solos sofreram contaminação por atividades industriais e onde foram utilizados como métodos para avaliação mapeamentos digitais de concentrações de metais, obtidas através de raio X.

Lado, Hengl e Reutes (2008) fizeram uma análise geoestatística da base de dados geoquímica do Fórum de Pesquisas Geológicas da Europa (FOREGS), dos metais pesados nos solos europeus, levando em conta oito elementos críticos (Ar, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) e determinaram através de mapeamento que as principais unidades administrativas com maiores concentrações globais foram (1) Liege (Distrito) (Bélgica), Attiki (Grécia), Darlington (Reino Unido), Coventry (Reino Unido), Sunderland (Reino Unido), Kozani (Grécia), Grevena (Grécia), Hartlepool e Stockton (Reino Unido), Huy (Bélgica), Aachen (Alemanha) para As, Cd, Hg and Pb e (2) Grécia central e região de Liguria na Itália para Cr, Cu and Ni.

Aiman et al., (2016) pesquisaram o enriquecimento, geoacumulação e monitoramento de riscos de metais tóxicos para diferentes matrizes ambientais (águas subterrâneas, águas residuais, sedimentos, solo, poeira e lixiviados) do lixão de Mehmood Booti, cidade de Lahore, Paquistão. Os resultados revelaram que as concentrações de Pb, Fe, Cd, Mn e Cu ultrapassaram os limites permitidos da Organização Mundial da Saúde e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos na água, solo e sedimentos, e nas águas residuais estavam acima dos Padrões Nacionais de Qualidade Ambiental. Os fatores de enriquecimento e de geoacumulação revelaram que os solos e sedimentos estavam contaminados por Cd, Pb, Ni e Mn.

Wu et al. (2018) avaliaram a poluição por metais pesados e riscos à saúde humana em solos urbanos ao redor de uma instalação de fabricação de eletrônicos em Hubei, província da China. Comparados com as concentrações naturais dos elementos em solo chinês, os solos ao redor da fábrica de eletrônicos mostraram concentrações elevadas de metais como um todo. Os maiores valores obtidos para índice de geo-acumulação e de poluição foram para Cr, Cd, Cu, e As, e indicaram níveis de poluição de moderados a altos. Com base nos resultados de avaliações de riscos à saúde ecológica e humana, a área está seriamente poluída por metais pesados, apresentando alto risco carcinogênico e não-carcinogênico à população. O tema, portanto, é relevante não só localmente onde há histórico comprovando a contaminação por metais, como mundialmente onde existe o mesmo problema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

3.1.1 Localização, Clima, Vegetação e Relevo

Santo Amaro da Purificação é uma cidade localizada no Estado da Bahia, Brasil, cuja área está localizada no sistema de coordenadas WGS 84 em -12.4075985 de latitude e -38.777318 de longitude (figura 1).

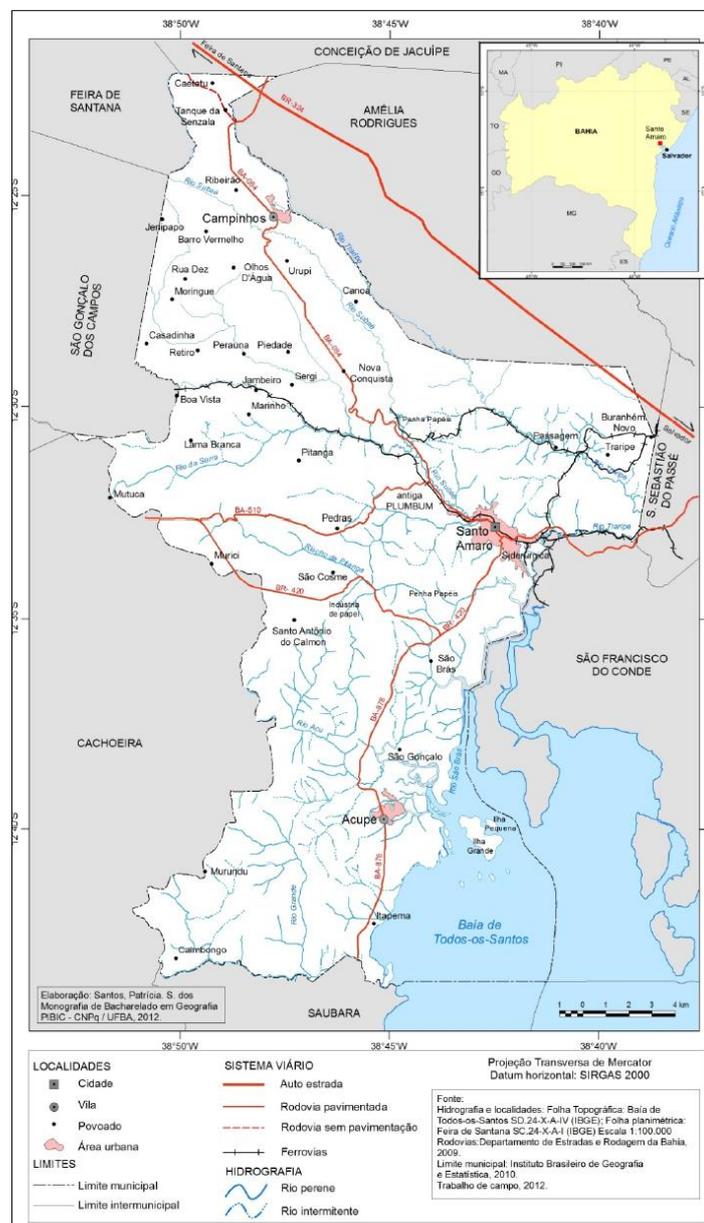


Figura 1 – Localização do município de Santo Amaro – BA
Fonte: Santos (2015)

O município está a uma distância rodoviária de 87,4 km da capital da Bahia, Salvador, ao norte da região do Recôncavo Baiano e faz parte da Bacia Hidrográfica do Rio Subaé. O principal rio da bacia, Rio Subaé, nasce em Feira de Santana e sua foz se encontra na zona estuarina da Baía de Todos os Santos, que faz parte dos municípios de Santo Amaro e São Francisco do Conde (CUNHA; VIGLIO, 2015).

De acordo com o sistema de classificação Köppen e Geiger, o clima em Santo Amaro é classificado como Af, sendo tropical úmido ou superúmido, sem estação seca. A pluviosidade média anual de Santo Amaro é de 1713 mm, o mês de maior precipitação média é maio com 296 mm e o mês mais seco é setembro com 80 mm. A temperatura média é de 24.7 °C, o mês mais quente é fevereiro com temperatura média de 26.3 °C e o mês mais frio é julho com 22.3 °C (MERKEL, 2020). A vegetação predominante é manguezal na foz do Rio Subaé, às margens da Baía de Todos os Santos e Mata Atlântica, com alto grau de antropização, onde algumas das principais atividades econômicas desenvolvidas são produção de carne bovina e leite, avicultura e silvicultura e o cultivo de mandioca, frutas e hortaliças (CUNHA; VIGLIO, 2015).

O município de Santo Amaro tem em seu território altitudes médias que variam de 290 m a 200 m a oeste, onde se encontra a zona dos Tabuleiros Interioranos, de 180 m a 120 m na zona de transição entre os Tabuleiros Interioranos e as baixadas do Recôncavo, de 120 m a 30 m ao leste, na zona das Baixadas do Recôncavo (alguns morros dessa zona chegam a atingir 180 m) e de 30 m a 0 na costa leste, onde se encontram as Planícies Costeiras, sobre as quais estão as áreas litorânea e de manguezais. Com relação à declividade, varia entre plana – 0 a 3% nos topos dos Tabuleiros e nas Planícies Aluviais e Litorâneas, suave ondulada – 3 a 8% entre Planícies Costeiras e Baixadas do Recôncavo e nas áreas de maior movimentação dos Tabuleiros Interioranos, ondulada – 8 a 20% nas Baixadas do Recôncavo e forte ondulada – 20 a 45%, montanhoso – 45 a 75% e escarpado - >75% nos cânions e nas serras que ficam entre os Tabuleiros Interioranos e as Baixadas do Recôncavo (SOUZA, 2019).

3.1.2 Geomorfologia

Em Santo Amaro estão presentes 3 domínios geomorfológicos: Domínio das Bacias e Coberturas Sedimentares, Domínio dos Planaltos Inundados e Domínio dos Depósitos Sedimentares. Dentro do primeiro domínio, estão presentes no município

os Tabuleiros do Recôncavo e as Baixadas do Recôncavo, do segundo domínio estão os Tabuleiros Interioranos e do terceiro domínio estão as Planícies Deltaicas, Estuarinas e Praiais (SOUZA, 2019). As formações geológicas da Bacia do Recôncavo estão contidas no Domínio das Bacias e Coberturas sedimentares e caracterizam-se por conter relevos dissecados, eventualmente tabulares, sobre litologias do Jurássico e do Cretáceo em camadas inclinadas, com altitudes até 200m, coberta por Floresta Ombrófila devastada. Suas unidades geomorfológicas são: os Tabuleiros do Recôncavo - que possuem em sua constituição o Grupo Santo Amaro, manchas da Formação Barreiras e o Grupo Brotas e as Baixadas do Recôncavo – que são situadas ao redor da Baía de Todos os Santos e se tratam de restos de tabuleiros e colinas erodidas, com altitudes até 100 m, originados do Grupos Ilhas, do Grupo Santo Amaro, do Grupo Brotas e de alguns trechos localizados com cobertura do material da Formação Barreiras (RADAM, 1981).

Do Domínio dos Planaltos Inumados, que contém relevos que se originaram sobre depósitos continentais cenozoicos, estão presentes em Santo Amaro os Tabuleiros Interioranos, com altitudes de aproximadamente 200m (eventualmente 300 m), em relevos de topos alinhados, com locais planos conservados, onde há restos de matas e locais com dissecação homogênea, onde predomina a Caatinga e onde ocorrem eventuais afloramentos de granulitos, charnockitos e metatexitos do Pré-Cambria- no Inferior. O Domínio dos Depósitos Sedimentares, composto de sedimentos pouco consolidados ou inconsolidados do quaternário, faz parte das Planícies Litorâneas que é formada por sedimentos modelados de origem, marinha, fluvial, flúvio-marinha, coluvial e eólica, onde predominam as Planícies Estuarinas em torno da Baía de Todos os Santos, as Planícies Deltaicas e as Planícies Marinhas e Flúvio-Marinhas. Os cordões litorâneos, onde a Baía de Todos os Santos representa uma das reentrâncias, apresentam grande presença de restingas, com acúmulo de água e argilas escuras, presença de riachos e lagoas, vegetação de halófitas, palmáceas, bromeliáceas e mangues, cujos sedimentos arenosos finos formam solos hidromórficos (RADAM, 1981).

3.1.3 Geologia

O município de Santo Amaro está localizado na bacia sedimentar do Recôncavo, que data da era mesozoica e se encontra sobre uma base cristalina de

rochas metamórficas que datam do Mesoarqueano ao Paleoproterozóico. A bacia é composta por sedimentos arenosos e argilosos de origem em sua maior parte de rios e lagos. Dentre as formações geológicas presentes em Santo Amaro está a unidade Migmatitos Santa Luz que faz parte do Complexo Santa Luz e é a única sobre o município de origem metamórfica (GONÇALVES; MOREIRA; BORGES, 2008).

Os Migmatitos são compostos de ortognaisses migmalíticos, tonalítico e granodiorítico com enclaves máficos e ultramáficos, que datam da era Mesoarqueano. Da era Mesozoica, estão presentes as rochas dos Grupos Brotas, Santo Amaro e Ilhas. As rochas do Grupo Brotas são compostas por arenitos finos a conglomeráticos, conglomerados, folhelhos e calcilutitos. Suas formações são Aliança, composta de pelitos com arenitos e conglomerados, e Sergi, composta de arenitos finos a grossos com pelitos, que datam do final do período Jurássico (CPRM, 2019).

As rochas do Grupo Santo Amaro possuem folhelhos e siltitos, em parte calcíferos, arenito, subarcóseo e carvão. Suas formações são Itaparica, composta de folhelhos, siltitos e arenitos e secundariamente calcário, e Candeias, com folhelhos e siltitos calcíferos ricos em matéria orgânica, com intercalações de arenitos finos, ocorrência de carvão e fósseis de peixes, crustáceos e moluscos. Ambas formações datam do Cretáceo. O Grupo Ilhas contém arenitos finos a médios separados por folhelhos e siltitos, margas, arenito calcífero, folhelho carbonoso, calcilutito e grande quantidade de fósseis. Desse grupo, está presente na área de estudo a Formação Marfim, composta por arenito fino, silito e folhelho, que data do período Cretáceo (CPRM, 2019).

Os sedimentos mais recentes, que datam da era Cenozoico, são da Formação Barreiras, das Coberturas Detrito-Lateríticas, dos Depósitos Flúvio-Marinhas e Eólicos (ou Flúvio-Lagunares) e dos Depósitos Litorâneos (ou de Mangue). A Formação Barreiras, originada dos terrígenos costeiros depositados em pavimentos planos (RADAM, 1981) contém pelitos, arenitos, arenitos conglomeráticos ferruginosos e arenitos argilosos, do período Paleogeno (CPRM, 2019). As Coberturas Detrito-Lateríticas, constituídas de terrenos tabulares sobre a Formação Barreiras, são formadas de material intemperizado das rochas subjacentes não transportado (elúvios) ou rapidamente transportado (colúvios), ou seja material residual, siltítico-argiloso com grãos de quartzo, associados a depósitos quartzo-ferruginosos com concentrações de óxidos de ferro (RADAM, 1981). Os Depósitos Flúvio-Lagunares contêm areia e silte argiloso, dunas de areia quartzosa e matéria orgânica, e os

Depósitos de Mangue contêm areia com conchas marinhas, argila e silte ricos em matéria orgânica e areia fina. Ambos depósitos são do período Neogeno (CPRM, 2019). Todas essas formações geológicas dão origem às classes de solos predominantes no município: Cambissolos, Gleissolos, Latossolos, Argissolos, Neossolos e Vertissolos.

3.1.4 Pedologia

Na Bacia do Subaé, da qual o município faz parte, predominam os Vertissolos, Argissolos, Neossolos, Latossolos, Cambissolos além dos Gleissolos (MOTTA et al., 2017). A Embrapa (2018) em seu Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SIBCS), descreve esses solos como:

Cambissolos: Solos que têm o horizonte B incipiente logo após o horizonte superficial, com textura franco-arenosa ou franco-argilosa, mas que tem o teor de argila geralmente uniforme ao longo do perfil, oriundos de material pedogenético muito variado, o que faz com que suas características tenham uma grande variação.

Gleissolos: Solos hidromórficos com horizonte glei não muito distante da superfície, ou com horizonte hístico que não o caracterize como Organossolo. São solos que permanecem permanentemente ou periodicamente encharcados, o que causa a gleização pela ausência de oxigênio, fazendo com que o ferro seja reduzido e solubilizado. Por isso tem cores azuladas, acinzentadas e esverdeadas. Comumente são derivados de sedimentos recentes próximos a aquíferos ou de materiais colúvio – aluviais, em áreas sujeitas a encharque (depressões e bacias).

Latossolos: Solos com horizonte B latossólico, que estão em avançado estado de intemperização, por isso são considerados solos velhos. Não contém mais minerais primários e secundários, que são os primeiros a intemperizar. Podem ser de caulinícos a oxídicos, têm grande quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro e são muito bem drenados e profundos. Oriundos de amplas e antigas superfícies erodidas, geralmente encontrados em superfícies planas.

Argissolos: Solos que têm o seu horizonte B textural incrementado no teor de argila, que pode ser de baixa atividade ou de alta atividade somada a baixa saturação por bases e incremento de alumínio. Esse incremento de argila é evidente pois de forma abrupta ou gradual pode ser notado através da transição entre as camadas superficiais (iluviação). Com profundidade variável, podem ter desde boa

permeabilidade até uma drenagem incipiente, e suas cores vão de avermelhadas e amareladas até amarronzadas e acinzentadas, sendo geralmente cauliniticos. São solos bem desenvolvidos.

Neossolos: Solos de material orgânico ou mineral que não desenvolveu espessura suficiente (menor que 20 cm) para caracterizar horizonte B, demonstrando não haver mutação suficiente dos materiais parentais devido a baixa intensidade de processos de intemperismo. Por isso são considerados pouco evoluídos e os mais jovens dentre todos os tipos.

Vertissolos: Solos com horizonte diagnóstico vértico com pouca variação textural ao longo do perfil, mudam de volume na presença de água, o que faz com que a expansão e contração cause rachaduras em tempos secos e movimentação do corpo do solo. Apresentam estruturas cuneiformes e têm consistência plástica e pegajosa devido às argilas expansivas do tipo 2:1 presentes.

3.2 Coleta, tratamento e análise das amostras

3.2.1 Coleta das amostras

A amostragem georreferenciada é a técnica que foi utilizada para gerar os mapas geoquímicos do solo. Segundo Colaço e Molin (2008) o objetivo desse tipo de amostragem é caracterizar o todo a partir da avaliação de uma pequena parte representativa desse todo, onde uma grade virtual é gerada sobre a área a ser estudada por meio de um Sistema de Informação Geográfica (SIG). O tipo de amostragem georreferenciada utilizado foi em grade não regular por pontos, onde os locais de coleta foram distribuídos através de uma densidade amostral de 1 km de distância de um ponto a outro dentro da grade (COLAÇO; MOLIN, 2008).

As amostras foram coletadas de acordo com essa malha pré-definida (figura 2) composta de uma distribuição sistemática dos pontos capaz de demonstrar de uma forma consistente as propriedades do solo. Em alguns locais não foi possível realizar a coleta devido a obstruções intransponíveis. O ponto H25 fica no centro do local onde funcionava a PLUMBUM. Na área de cada ponto georreferenciado foram feitas três coletas para a profundidade de 0 a 5 cm utilizando trado de aço inoxidável manual. Lateralmente a essas, o mesmo procedimento foi executado para a profundidade de 5 a 20 cm e seguindo a técnica, de 20 a 40 cm, a fim de se obter uma amostra

composta do ponto para cada profundidade.

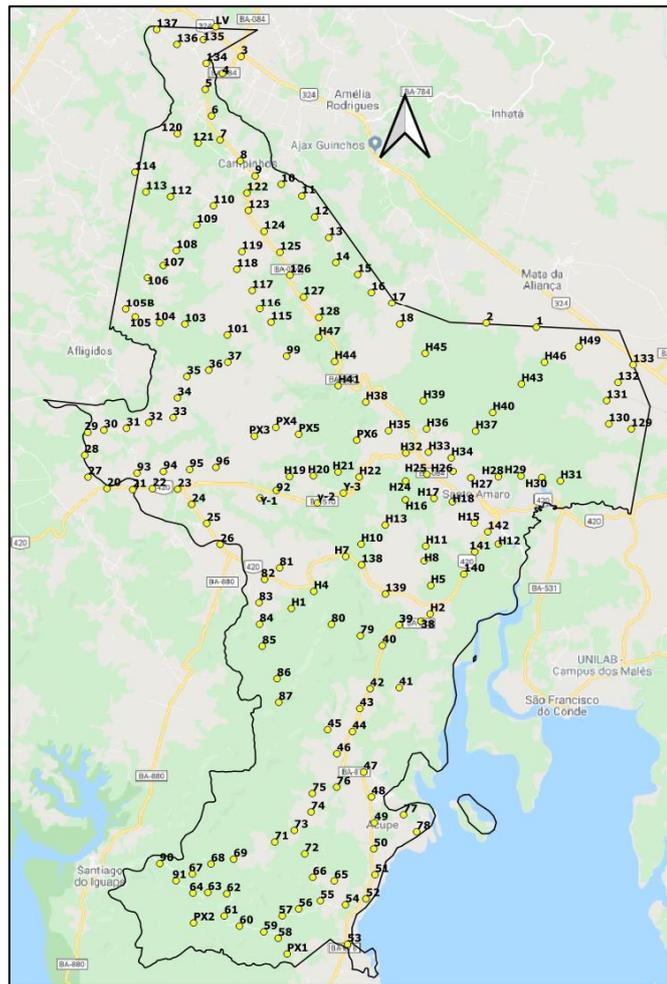


Figura 2 - Grid Amostral das coletas feitas em Santo Amaro

Todas as amostras compostas foram colocadas em sacos plásticos e identificadas com o número do ponto e a profundidade do solo. Ao todo foram representados 147 pontos, totalizando 441 amostras. O amostrador foi lavado com água destilada entre amostragens para evitar a contaminação cruzada das amostras.

3.2.2 Tratamento das amostras

As amostras foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas em peneiras de plástico em malha de aberturas de 2 mm de diâmetro, para se obter a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) (EMBRAPA, 1997). 2 g de cada amostra foram acondicionadas em capsulas acrílicas com identificação, para serem submetidas ao processo de leitura

da composição do solo no aparelho de raio x.

3.2.3 Análise através de Espectrometria por Fluorescência de Raio X

As análises foram feitas em ambiente laboratorial, com dois espectrômetros portáteis XRF da marca Bruker modelo Titan 600 (figura 3), fixos em bancada, utilizando o método 6200 para análises com PXRF (USEPA, 2007). Para calibrar os equipamentos de PXRF o controle de qualidade das análises foi feito pela inclusão de uma amostra dos solos referência certificados Montana, CS-M2, San Joaquin e IPT-32, os quais foram analisados 10 vezes cada. Os dados obtidos foram utilizados para calcular os coeficientes de variação (quadro 1). Também foram geradas curvas de calibração por regressão linear (Apêndice A), no Excel 365, com os valores medidos para os solos referência e os valores certificados fornecidos pelo fabricante para esses mesmos solos. As regressões lineares foram utilizadas para corrigir as concentrações das análises das amostras.



Figura 3 - Espectrômetro XRF Bruker Titan 600

O software Geochem e a aplicação Dual Soil fornecidos pelo fabricante do equipamento, foram utilizados para especificar o material a ser analisado e a unidade de concentrações total dos elementos analisados. A concentração elementar de cada amostra foi avaliada três vezes e a duração de cada avaliação foi de 120 segundos. Esse tempo de leitura foi escolhido para atingir as concentrações mínimas detectáveis pelo aparelho (LOD) e ao mesmo tempo proporcionar agilidade às análises, de acordo com os tempos sugeridos por Kalnicky e Singhvi (2001).

Aos dados obtidos através do XRF foram adicionados os dados de 44 pontos já existentes do estudo desenvolvido por Carvalho Jr. (2018) que os coletou sobre um grid radial de 4 eixos ao redor das dependências abandonadas da indústria, com pontos separados entre si por 1 km. A técnica de amostragem estratificada possibilitou a junção de dados das duas áreas de estudo com procedimentos amostrais distintos da mesma população amostral. O objetivo da inclusão desses pontos foi complementar o mapeamento já realizado ao redor da indústria com os pontos do restante da área municipal e criar um mapeamento mais abrangente que pudesse dar um panorama total sobre as condições do solo do município.

Quadro 1 - Precisão de leitura dos elementos nos solos referência para XRF 1 e XRF 2 e homogeneidade das triplicatas amostrais para as três profundidades estudadas

		CV%												XRF
		Mg	K	Ca	Al	Si	Mn	Ti	Fe	As	Cu	Zn	Pb	
PADRÃO	Montana	16.2	0.2	0.4	1.5	0.8	1.8	1.4	0.3	2.0	1.3	1.3	1.1	1
	Montana	16.4	0.5	0.4	1.6	0.9	1.8	0.5	0.2	1.5	1.2	1.1	0.8	2
	CS-M2	13.2	0.2	0.5	1.0	0.3	3.0	0.7	0.4	9.9	1.8	1.2	1.2	1
	CS-M2	20.1	0.4	0.4	2.3	0.5	2.0	1.1	0.3	3.7	1.1	1.7	2.1	2
	San Joaquim	9.2	0.5	0.4	1.0	0.6	2.3	0.9	0.5	15.6	5.1	2.8	11.2	1
	San Joaquim	7.9	0.3	0.3	1.6	0.2	2.7	0.6	0.3	11.5	7.7	4.5	11.3	2
	IPT-32	-	0.7	1.3	1.0	0.4	6.4	0.4	0.6	25.2	7.1	3.7	5.9	1
	IPT-32	-	0.9	1.1	1.2	0.7	9.4	0.8	0.4	19.6	8.1	3.2	4.4	2
AMOSTRAS	0 a 5 cm	4.9	2.5	3.7	2.0	1.2	5.4	1.5	1.5	23.3	6.2	5.8	8.7	-
	5 a 20 cm	7.1	5.6	8.5	4.2	3.0	9.4	3.8	3.9	26.9	9.0	8.6	12.4	-
	20 a 40 cm	5.4	3.6	4.6	3.0	2.0	6.6	2.9	2.5	24.3	7.0	6.0	10.1	-

3.3 Tratamento estatístico, geoestatístico, mapeamento e gráficos de médias

3.3.1 Tratamento estatístico

Neste estudo foi calculada a média aritmética entre as três concentrações de cada amostra. Às concentrações que não foram medidas pelo aparelho porque estavam abaixo do limite de detecção foram atribuídos os valores de erro de leitura do aparelho. Após isso, foram calculados máximos, mínimos, médias, medianas, coeficiente de variação e desvio padrão. Também foram calculadas as homogeneidades das amostras (quadro1) e avaliadas as normalidades da distribuição dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk com 5% de significância (SHAPIRO; WILK, 1965).

Os dados foram submetidos a transformação logarítmica e Box-Cox. A transformação utilizando o método Box-Cox resultou em melhor distribuição normal dos dados (figura 4) e as coordenadas espaciais foram vinculadas a cada ponto amostral. Todos os procedimentos estatísticos foram executados utilizando os programas Excel 365 e XLstat 2019.3.2 e seguiu-se com o processo geoestatístico de krigagem.

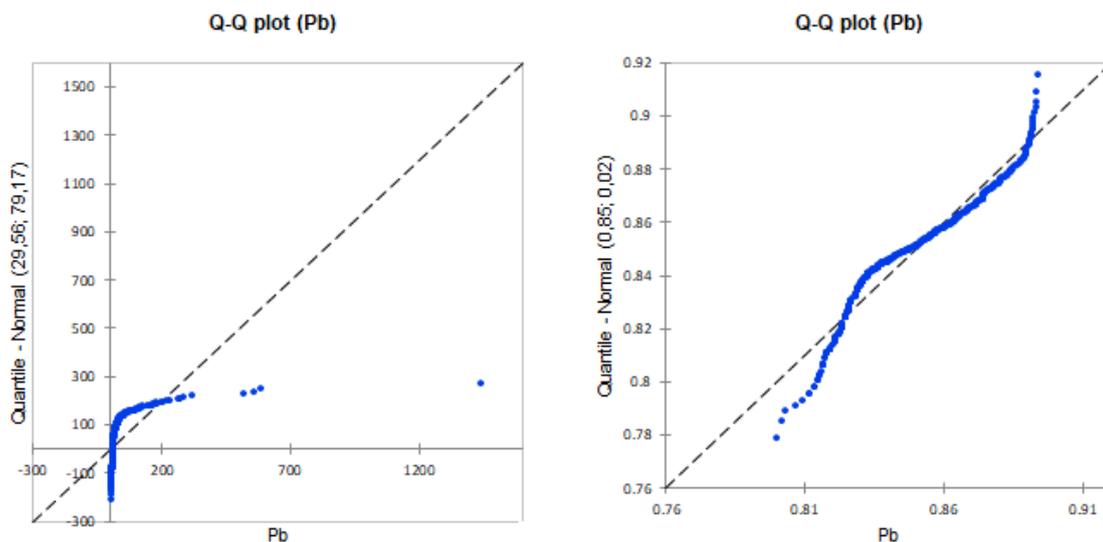


Figura 4 - Distribuição do Pb antes da transformação Box Cox e depois

3.3.2 Tratamento geoestatístico

O tratamento geoestatístico foi feito utilizando o programa SAGA GIS 7.4. Nele foram gerados semivariogramas (Apêndice B) dos elementos, pelo método de krigagem ordinária. O ajuste do variograma à função esférica (equações 2) foi feito manualmente, por comparação visual, modificando patamares, alcances e efeitos pepita, levando em conta os maiores coeficientes de determinação R^2 .

$$\begin{aligned} \gamma(h) &= C_0 + C \left[1.5 \frac{h}{a} - 0.5 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] \text{ para } h < a \\ \gamma(h) &= C_0 + C \text{ para } h \geq a \end{aligned} \quad (2)$$

Onde $C_0 + C$ é o patamar (*sill*), a o alcance (*range*) e h a distância do zero ao alcance. Esses variogramas geraram mapas interpolados com imagens tipo *raster* que foram posteriormente submetidos a geoprocessamento.

3.3.3 Mapeamento

Os mapas de interpolação foram executados no SAGA GIS 7.4 e importados para o QGIS 3.10, que foi usado como ferramenta para o mapeamento dos metais. O Sistema de Coordenadas de Referência (SRC) utilizado foi EPSG 32724 - WGS 84/UTM zone 24S. Os mapas de fator de contaminação que avaliam o nível de contaminação, foram feitos com base no índice Fator de Contaminação (FC) e os mapas de fator de enriquecimento, que avaliam se as concentrações dos elementos são naturais ou oriundas de ação humana, foram feitos com base no índice Fator de Enriquecimento (FE). Os cálculos foram feitos em uma calculadora *raster* no QGIS, aplicando as equações 3 e 4 nos mapas de concentração dos elementos. Após isso, foram utilizados os quadros 2 e 3 para fazer a classificação dos resultados.

O FC e o FE, levaram em consideração valores locais e valores globais para solos. Foram tomados como parâmetro de comparação os valores de referência para solos da Bacia Sedimentar do Recôncavo, da qual o município de Santo Amaro faz parte, encontrados por Gloaguen e Passe (2017) e os valores naturais do *Geochemical Earth Reference Model* (GERM, 2019), para crosta terrestre. Os elementos alvo do mapeamento para índices de poluição foram Cu, Zn, As e Pb. Para

diagnosticar o nível de contaminação, o FC foi calculado de acordo com a equação 3 adaptada da proposta por Hakanson (1980), onde C_e é a concentração medida do elemento alvo de estudo no solo e C_n é a concentração natural local do elemento e posteriormente classificado (quadro 2).

$$FC = C_e/C_n \quad (3)$$

Quadro 2 - Fator de Contaminação

Valor	Nível de Contaminação
$FC < 1$	Contaminação baixa
$1 \leq FC < 3$	Contaminação moderada
$3 \leq FC < 6$	Contaminação considerável
$FC \geq 6$	Contaminação muito alta

Fonte: Adaptado de Hakanson (1980)

O FE foi calculado de acordo com a equação 4 adaptada de Gresens (1967), onde RE é o valor referência do elemento alvo do estudo e posteriormente categorizado (quadro 3). Como elemento de referência foi adotado o Ti, que é estável no solo, não tem mobilidade vertical e sua concentração não sofre efeitos antrópicos (KAMPF; CURI; MARQUES, 2009)

$$FE = (Metal/RE)_{\text{solo}} / (Metal/RE)_{\text{referência}} \quad (4)$$

Quadro 3 - Fator de Enriquecimento

Valor	Qualidade da poeira do solo
$FE < 2$	Ausência de mínimo enriquecimento
$2 < FE < 5$	Enriquecimento moderado
$5 < FE < 20$	Enriquecimento significativo
$20 < FE < 40$	Enriquecimento muito alto
$FE > 40$	Enriquecimento extremamente alto

Fonte: Adaptado de Barbieri (2016)

Valores de $0.5 \leq FE \leq 1.5$ sugerem que as concentrações de metais traço podem vir inteiramente de processos naturais de intemperismo. Entretanto um $FE > 1.5$ indica que uma porção significativa dos metais traço foram depositadas por materiais que não são da crosta portanto estes são metais que foram depositados por outras fontes como poluições pontuais e não pontuais e biota (BARBIERI, 2016, p.2).

3.3.4 Gráficos de médias

Para estudo do efeito da geologia nas concentrações gerais de metais e semimetal dos solos avaliados, foram feitas médias envolvendo as camadas estudadas (0 a 5 cm, 5 a 20cm e 20 a 40 cm) dessas concentrações (que engloba as frações geogênicas e antropogênicas do total) dos elementos por tipos de material de origem e classes de solos, no Excel 365.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Distribuição espacial da concentração de metais e semimetal nos solos de Santo Amaro - BA

A estatística descritiva é importante para observar o comportamento inicial dos dados (brutos) extraídos das amostras. A média aritmética admite que os valores são homogêneos e que a média representa a área total do estudo e o desvio padrão mede a dispersão dos dados com relação à média. O que acontece na grande maioria das vezes é que essas estatísticas descritivas iniciais indicam que não é possível afirmar essa hipótese de homogeneidade, porque isso raramente se repete *in loco*, daí a necessidade de se realizar os tratamentos estatísticos e geoestatísticos posteriores (YAMAMOTO; LANDIM, 2013). O teste de normalidade de Shapiro Wilk a 5% de significância nos dados ainda sem tratamento demonstrou que apenas o Ti apresentou normalidade na distribuição. O Ti é um metal estável, resistente ao intemperismo e a presença sempre em baixo teor de seus óxidos no solo está ligada aos minerais herdados das rochas ígneas e metamórficas de origem (KAMPF; CURI; MARQUES, 2009).

A dificuldade da normalização dos dados pode ser explicada pela grande variedade de formações geológicas e classes de solo das quais foram extraídas as amostras a serem estudadas, formando um conjunto amostral extremamente heterogêneo com relação aos seus atributos químicos e físicos. A análise da concentração (que engloba as frações geogênicas e antropogênicas do total) de metais e semimetal nos solos de Santo Amaro (tabela 1) permite observar que os maiores teores estão relacionados àqueles elementos (Mg, Al, Si, K, Ca, Fe Ti e Mn) que semelhantemente são abundantes nas rochas (Moraes e Seer, 2020) da crosta

terrestre (figura 5). O Cu, Zn, As e Pb são elementos que estão presentes na natureza, mas geralmente em baixas concentrações nos solos.

Os desvios padrão indicam que a dispersão dos dados com relação às médias variou de 2 mg kg⁻¹ até 777 mg kg⁻¹ na camada de 0 a 5 cm, de 2 mg kg⁻¹ até 863 mg kg⁻¹ na camada de 5 a 20 cm e de 1 mg kg⁻¹ até 616 mg kg⁻¹ na camada de 5 a 20 cm, sendo o Mn o elemento com maior desvio padrão nas três camadas. Segundo as faixas de classificação propostas por Gomes (1990), os coeficientes de variação mostram que houve alta heterogeneidade para o Si e muito alta heterogeneidade para Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Cu, Zn, As e Pb. As variações encontradas nos teores dos elementos podem ser explicadas pelos diferentes tipos de materiais (rochas e sedimentos) que dão origem aos solos do município bem como, no caso de elementos considerados nutrientes para as plantas (Ca, Mg e K), por ocasionais usos de fertilizantes em áreas cultivadas encontradas na região ou influência de sais marinhos oriundos da Baía de Todos os Santos. As variações de concentração dos elementos que mais se destacaram em termos de heterogeneidade amostral foram do Zn, com CV de 230% na profundidade de 20 a 40 cm (mín. 3 e máx 1070 mg kg⁻¹) e do Pb com uma variação de 309% na profundidade de 0 a 5 cm (mín. 8 e máx. 1441 mg kg⁻¹).

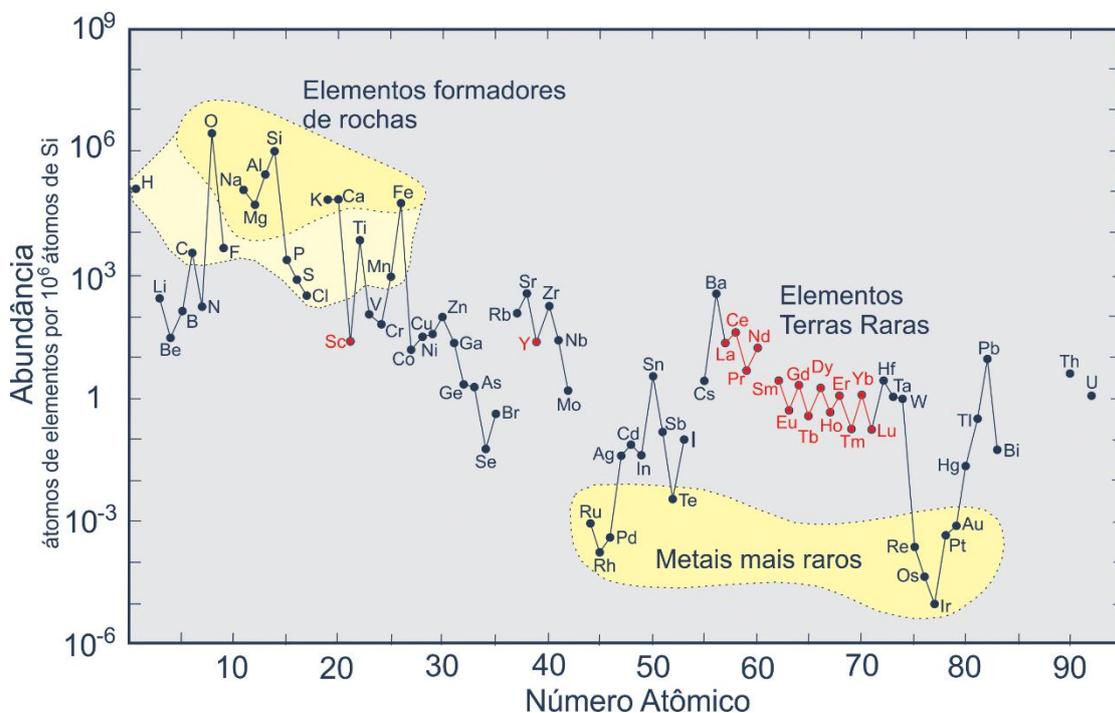


Figura 5 - Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre

Fonte: Moraes e Seer (2020)¹

¹ Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/terras-raras/> Acesso em 07 de janeiro de 2020

Tabela 1 - Estatística descritiva para teores de metais e semimetal nos solos nas profundidades de 0 a 0,05 m, 0,05 a 0,20 m e 0,20 a 0,40 m respectivamente em Santo Amaro - BA

	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	As	Pb
	g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹				
N° de observações	190											
	0 - 0,05 m											
Máximo	24	305	1016	31	102	20	151	3883	117	1028	13	1441
Média	9	134	584	8	6	8	38	668	35	45	4	36
Mediana	7	120	553	2	2	8	28	269	25	22	4	13
Mínimo	3	7	280	0	0	1	1	32	12	4	2	8
CV	56%	47%	24%	119%	195%	45%	75%	116%	58%	197%	41%	309%
Desvio Padrão	5	62	139	9	12	4	29	777	21	89	2	111
	0,05 - 0,20 m											
Máximo	28	324	1026	32	141	19	140	5014	113	925	23	519
Média	10	114	579	8	5	9	42	641	32	42	4	29
Mediana	7	110	545	2	0	9	32	220	22	19	4	13
Mínimo	3	1	354	0	0	1	1	20	8	3	1	8
CV	59%	43%	23%	120%	270%	43%	73%	135%	65%	218%	53%	185%
Desvio Padrão	6	49	135	10	14	4	30	863	21	91	2	54
	0,20 - 0,40 m											
Máximo	26	311	1025	27	132	20	143	3523	89	1070	13	586
Média	10	140	518	7	6	9	44	512	30	39	4	23
Mediana	7	120	484	2	0	9	35	216	20	20	3	12
Mínimo	4	2	329	0	0	1	1	29	8	3	2	8
CV	54%	42%	23%	115%	266%	42%	68%	120%	65%	230%	40%	252%
Desvio Padrão	5	58	121	8	15	4	30	616	20	91	1	59

O município de Santo Amaro possui uma grande diversidade geológica marcada pela presença de rochas cristalinas (Complexo Santa Luz) e sedimentares (Grupos Santo Amaro, Brotas, Ilhas e Formação Barreiras) e depósitos sedimentares (Coberturas Detrito-Lateríticas, Depósitos Flúvio-Lagunares e Depósitos de Mangues) (SOUZA, 2019). A variação geológica associada aos diferentes compartimentos do relevo e ao clima quente e úmido no município, levaram à formação de diferentes classes de solos, que se apresentam desde muito intemperizados (Latossolos e Argissolos), com perda significativa de cátions básicos e sílica, até solos mais jovens, com teores mais elevados destes elementos (Cambissolos, Vertissolos e Gleissolos) ou quimicamente muito pobres como os Neossolos Quartzarênicos Flúvicos. Ocorrem 15 classes de solos na região, formadas por diferentes processos que levaram a alteração e diferenciação química dos mesmos (SOUZA, 2019).

Na região nordeste do município de Santo Amaro encontram-se os Vertissolos, classe de solos sobre a qual a fábrica de beneficiamento de chumbo funcionava, derivados dos folhelhos e siltitos do Grupo Santo Amaro e Cambissolos derivados do Grupos Ilhas. Como essas rochas são originalmente argilosas, levam à formação de solos que têm concentrações naturalmente maiores de Pb, Zn e Cu. As argilas de alta atividade desses Vertissolos têm a capacidade de adsorver e reter mais metais tóxicos que porventura venham a ser depositados e fazem também com que esses solos tenham alta concentração de Mg e Ca. Ao sudeste do município, os sedimentos dos Depósitos Flúvios-Lagunares levam à formação de Neossolos flúvicos e quartzarênicos que são compostos de sedimentos mais arenosos, com concentração natural de metais mais baixas que os sedimentos do Grupo Santo Amaro (PASSE, 2015). Ao longo da costa leste os sedimentos dos Depósitos de Mangues formam os Gleissolos Tiomórficos. Os Gleissolos são solos que ficam permanentemente saturados, típicos solos de várzea (EMBRAPA, 2018).

As formações geológicas que ocupam maior parte da área que vai do noroeste ao sudoeste do município são os Grupos Brotas e Depósitos Detritos-Lateríticos terciários, acompanhados de menor área ocupada por sedimentos do Complexo Santa-Luz. O intemperismo desse material geológico levou à formação de solos areno-argilosos, os Argissolos e Latossolos. Os Argissolos contêm caulinita, um argilo-mineral de alumínio hidratado, formado pela drenagem parcial do solo. É um solo que apresenta baixa saturação por bases. O Latossolo também tem baixa saturação por bases e pode ser caulinítico e é originário das antigas superfícies erodidas (EMBRAPA, 2018).

Em 59% da área Santo Amaro predominam os solos com baixos teores de Mg (figura 6), Ca (figura 7) e K (Figura 8). Esta área estende-se de norte a sul do município na faixa oeste. As maiores concentrações destes elementos, nas três profundidades de solo avaliadas está na porção leste do município, onde predomina a classe dos Vertissolos. Os Vertissolos são formados a partir da alteração das rochas do Grupo Santo Amaro que apresentam elevadas concentrações de Mg e Ca devido à ocorrência de lentes carbonáticas e dolomitas, oriundas da precipitação de sais marinhos na formação dos folhelhos. Os teores desses elementos aumentam com a proximidade da rocha devido ao menor intemperismo e lixiviação do material do solo em profundidade, que preserva uma maior quantidade de minerais primários, com seus teores maiores de cátions básicos. Esses solos também têm grande presença

de lilitas, minerais secundários com argilas ricas em K, cujo teor aumenta nas camadas mais superficiais do solo, visto que se formam pós intemperismo (ASEVEDO, 2012).

Os Neossolos, derivados dos Depósitos Flúvio-Lagunares que são sedimentos constituídos basicamente de Si, apresentam baixas concentrações de cátions básicos, com diminuição do teor de Ca de 83% da camada de 0 a 5 cm para a camada de 5 a 20 cm, indicando deposição de aerossóis marinhos (salitre) na superfície. De maneira similar, os solos derivados do Grupo Brotas e Complexo Santa-Luz (Argissolos) e das Coberturas Detrito-Lateríticas (Latosolos) também têm baixas concentrações de cátions básicos e diferenças importantes de Ca entre camadas. Nos Argissolos do Grupo Brotas diminui 58% do teor de Ca da camada de 0 a 5 cm para a camada de 20 a 40 cm e nos Argissolos do Complexo Santa-Luz diminui 50% do teor da camada de 0 a 5 cm para a camada de 5 a 20 cm. Nos Latossolos diminui 67% do Ca da camada 0 a 5 cm para a camada de 20 a 40 cm. Essas diferenças podem ser devido à prática de calagem, quando calcário é adicionado ao solo para torná-lo menos ácido, na tentativa de transformar a baixa fertilidade desses solos, tornando-os produtivos e garantindo o bom crescimento das culturas (BRADY; WEIL, 2012).

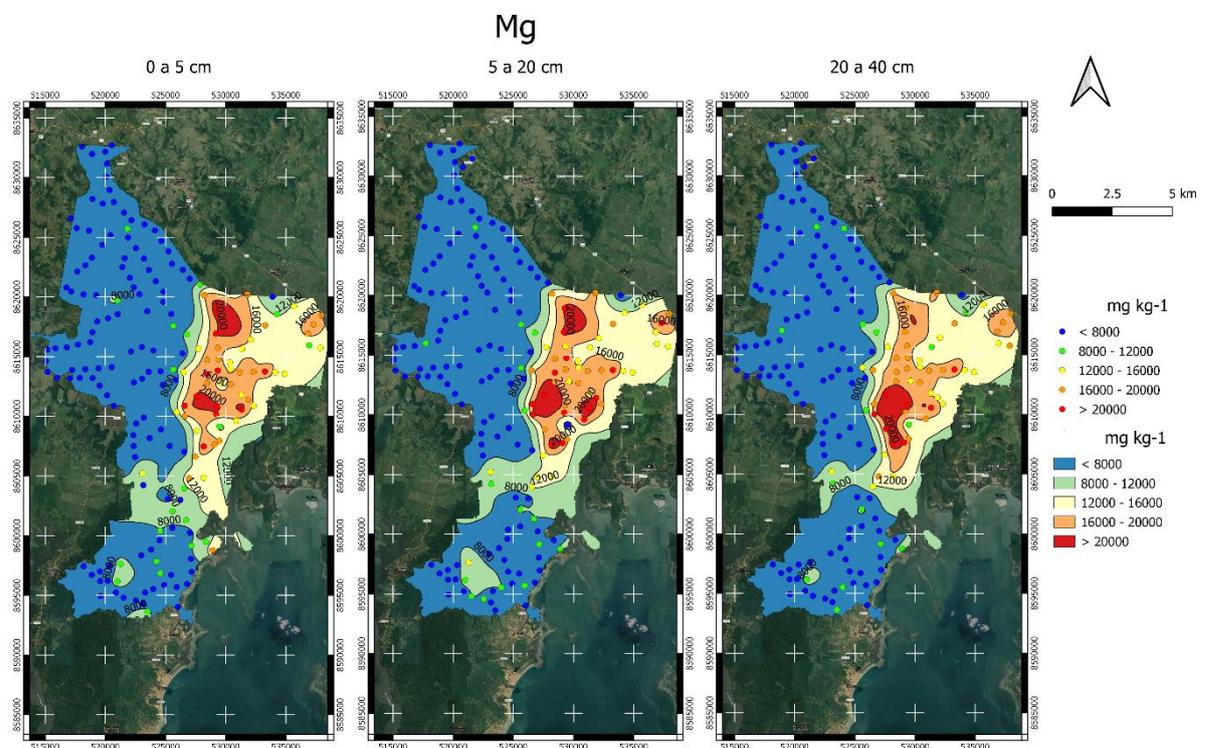


Figura 6 - Mapa de concentração de Mg nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

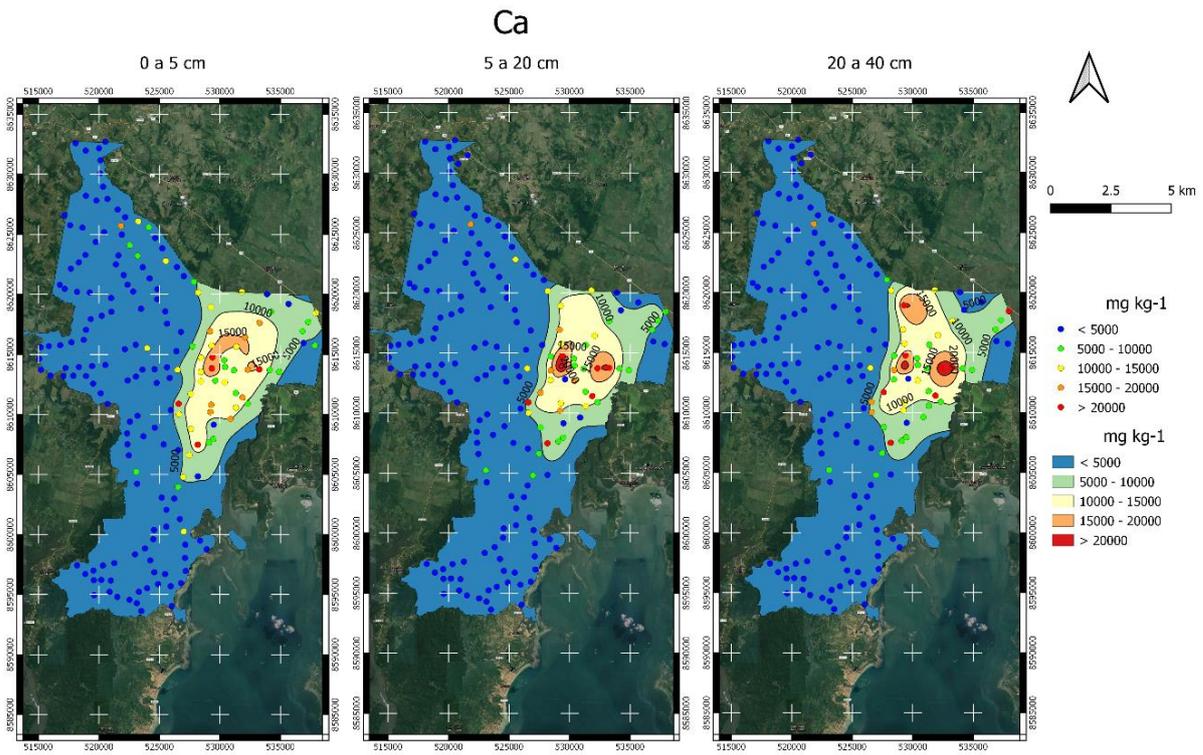


Figura 7 - Mapa de concentração de Ca nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

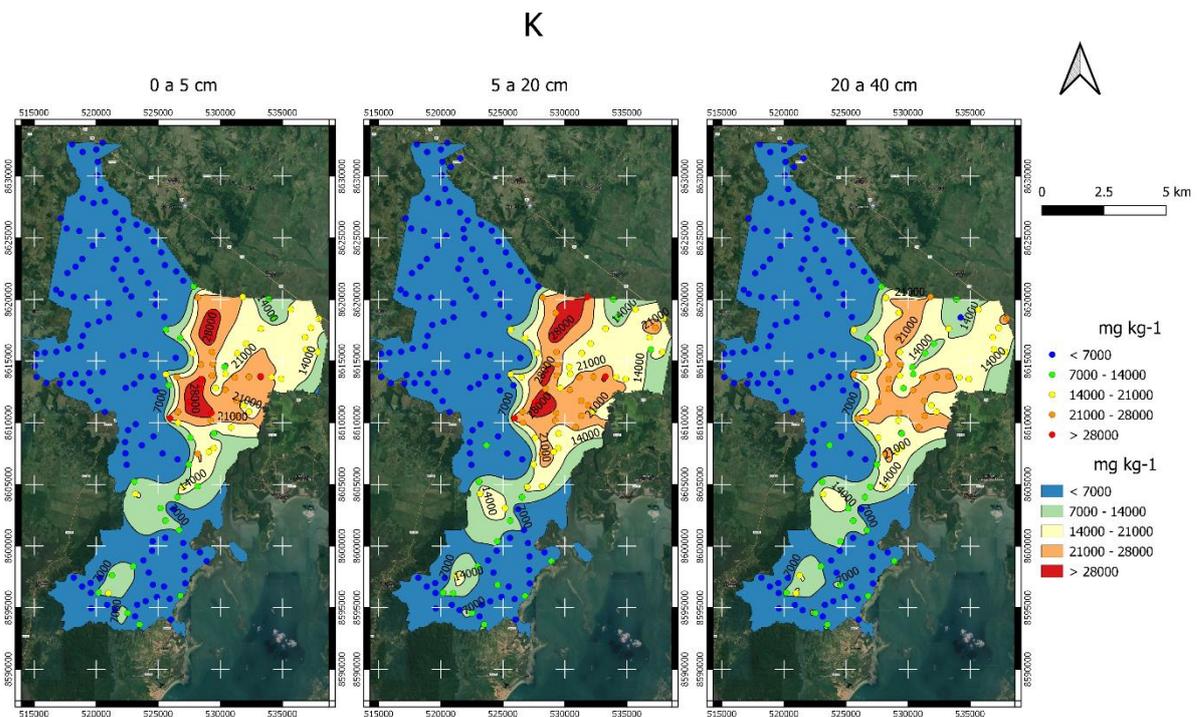


Figura 8 - Mapa de concentração de K nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

A distribuição de metais nos Vertissolos é controlada pelos óxidos e pelas argilas de alta atividade presentes nessa classe de solos (Gloaguen e Passe, 2017). Os óxidos de Fe (figura 9) e Mn (figura 10) estão presentes em altas concentrações nos Vertissolos de Santo Amaro. Os óxidos de Fe estão em segundo lugar em importância na classificação de grupos de minerais presentes nas argilas (COSTA; BIGHAM, 2009). Sua natureza química associada às suas microscópicas partículas faz com que esses minerais tenham alta superfície específica sendo, portanto, muito eficientes na adsorção de metais, possuindo inclusive a possibilidade do elemento Fe ser substituído isomorficamente por outros cátions metálicos.

O acúmulo dos óxidos de Fe e Mn é inversamente proporcional aos processos intempéricos de oxidação e redução nos Vertissolos (figura 9), que são solos menos intemperizados, menos profundos, mais próximos às rochas, encontrando-se ainda nas primeiras etapas de intemperismo dos minerais primários. Nesta etapa, o Mn é um dos primeiros elementos liberados e seus óxidos têm elevada capacidade de sorção de metais traço como os óxidos de Fe (COSTA; BIGHAM, 2009). Nas demais classes de solos, os óxidos de Mn (figura 10) estão presentes em baixas concentrações.

Os Latossolos são solos velhos, que passaram por intenso e prolongado intemperismo, com reduzida presença de minerais primários e de concentração de cátions básicos e forte presença de óxidos de Ti (figura 11) e de Al (figura 12), além de serem oriundos das Coberturas Detrito-Lateríticas (figura 22), material de origem pobre em nutrientes. Esses óxidos de Ti (figura 11), comumente estão presentes na fração grossa dos solos muito intemperizados na forma do mineral primário ilmenita (Costa e Bigham, 2009) mas principalmente na forma de minerais secundários Rutilo, Anatase e Brookita. Por serem pouco reativos, os óxidos de Ti são resistentes ao intemperismo e apresentam concentrações mais elevadas nos Latossolos, além de não terem um papel importante na adsorção de metais.

Dos óxidos de Al (figura 12) a Gibbsita é o principal mineral oriundo dos aluminossilicatos primários Illita e Caulinita presentes nos Latossolos. É formada por intemperismo intenso de rochas ricas em feldspatos e tem baixa capacidade de troca catiônica (KAMPF; CURI; MARQUES, 2009). As maiores concentrações de Si nos solos de Santo Amaro encontram-se ao sul do território, nos Neossolos, oriundos dos Depósitos Flúvio-Lagunares. Esses solos são formados de sedimentos quaternários, ricos em quartzo (SiO_2) (figura 13) e apresentam ausência quase total de argilas, o

que influencia sua baixa concentração de metais traço (GLOAGUEN; PASSE, 2017).

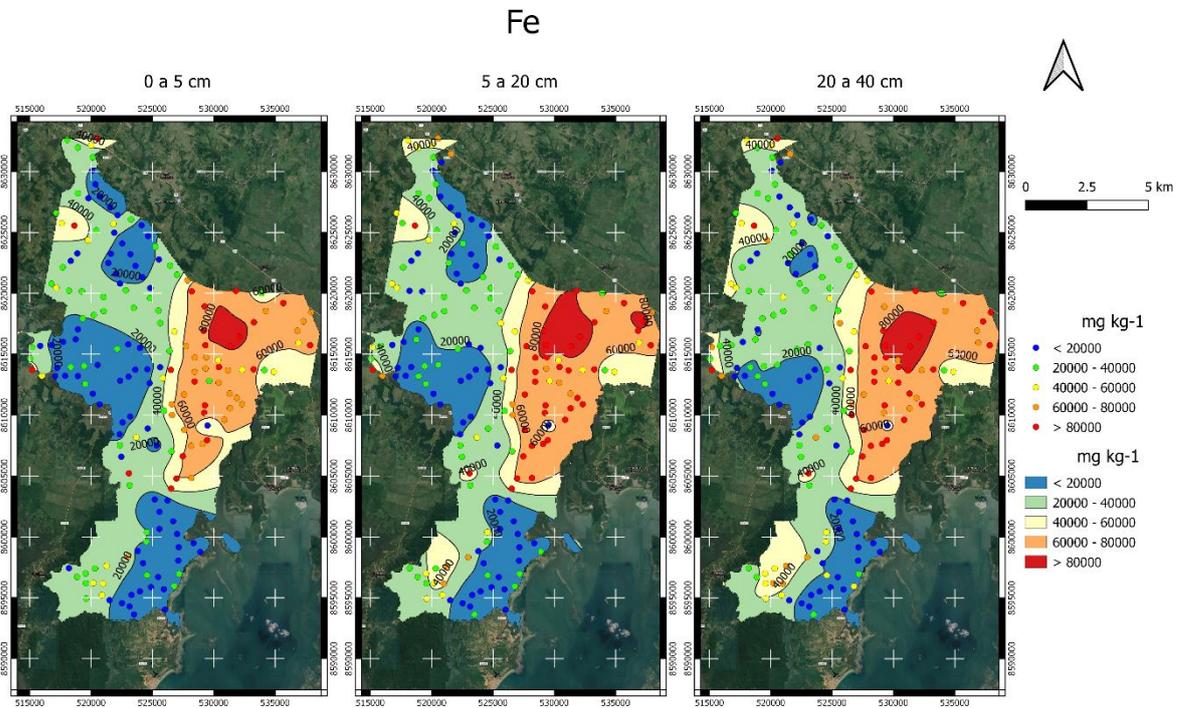


Figura 9 - Mapa de concentração de Fe nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

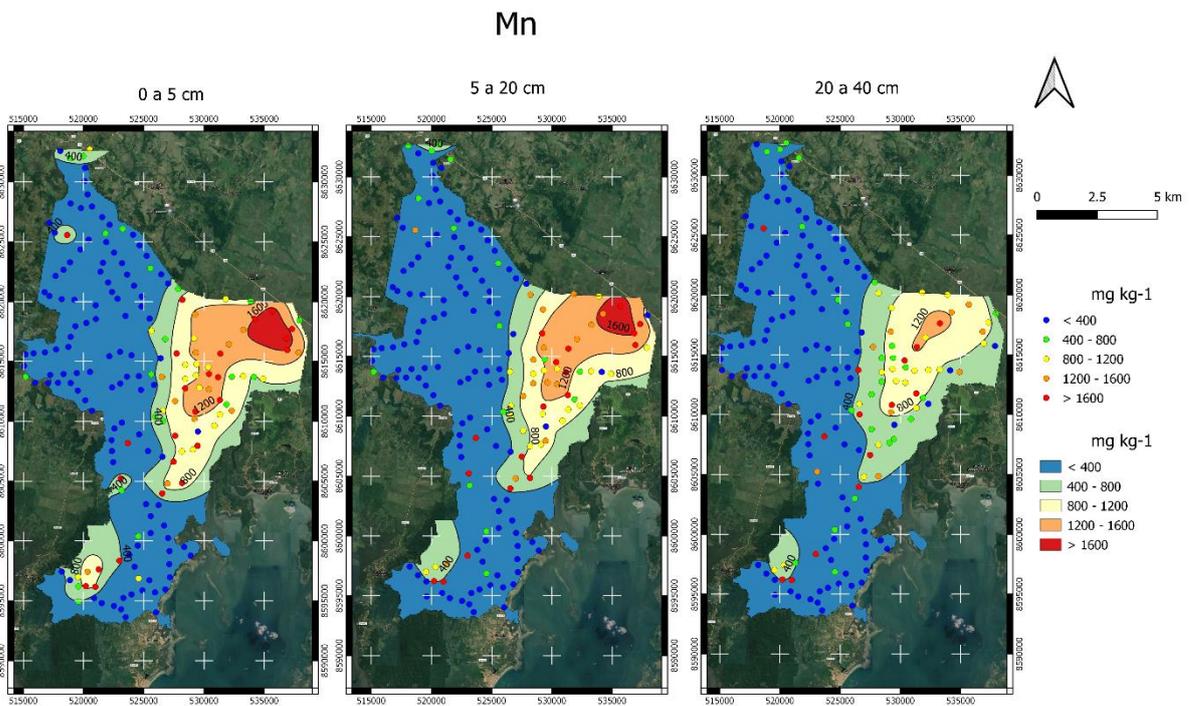


Figura 10 - Mapa de concentração de Mn nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

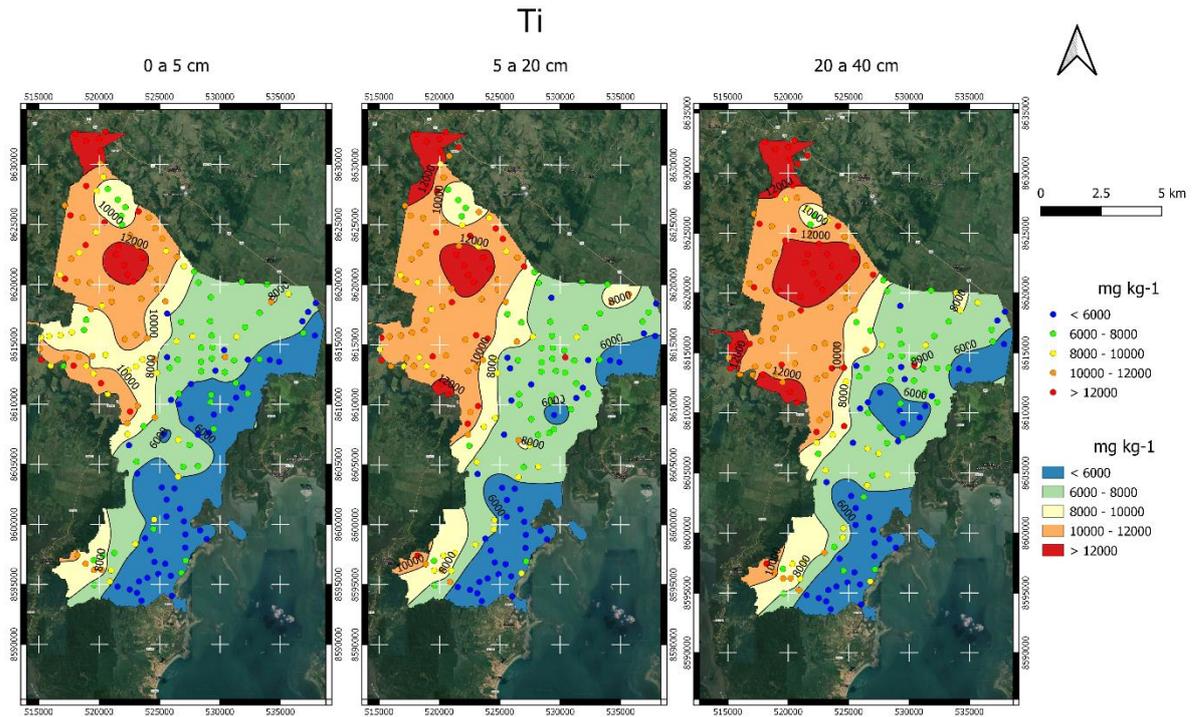


Figura 11 - Mapa de concentração de Ti nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

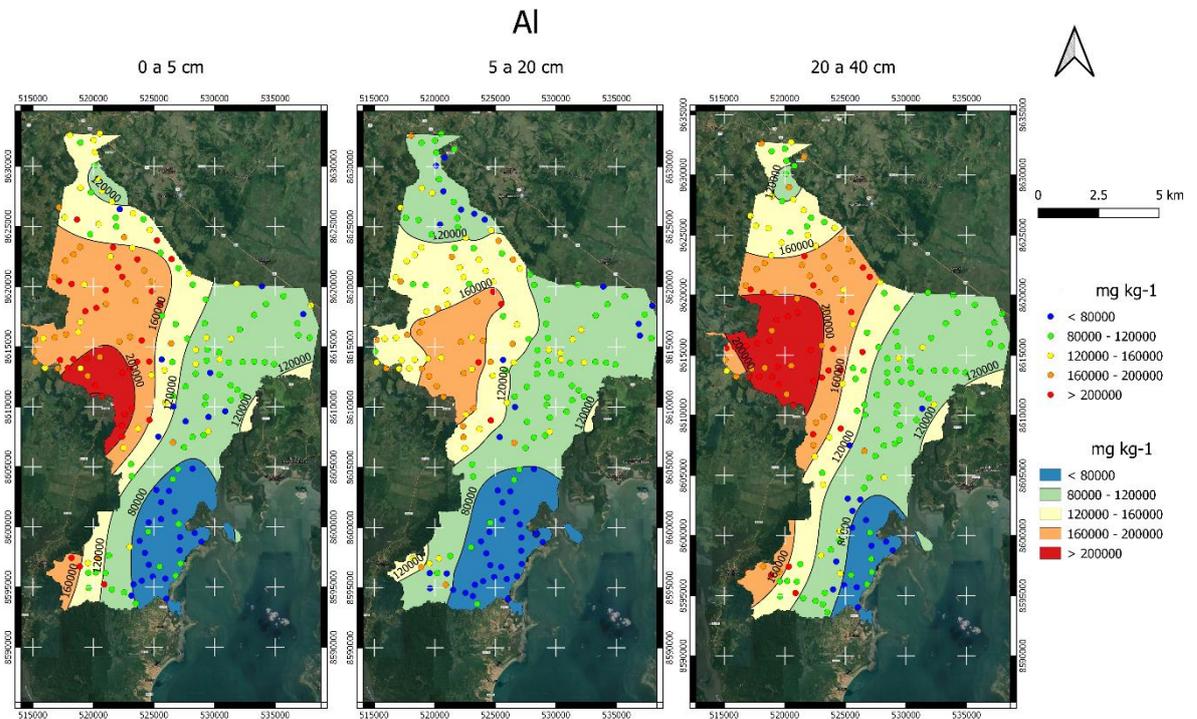


Figura 12 - Mapa de concentração de Al nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

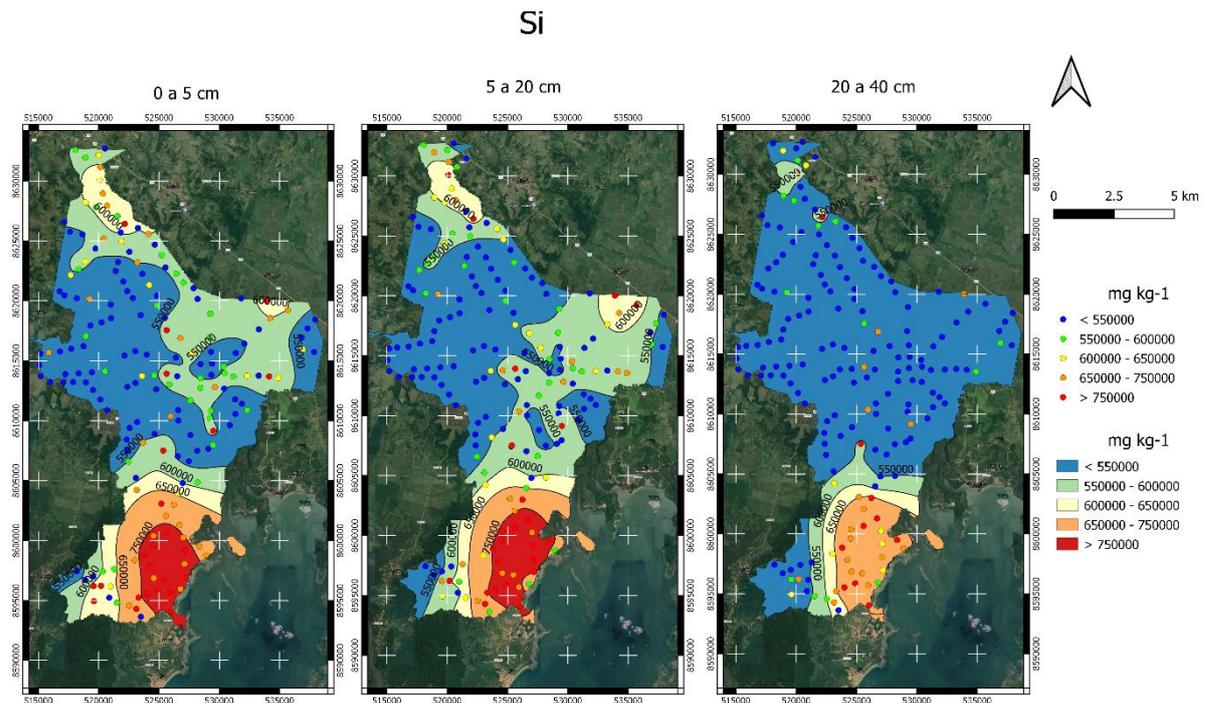


Figura 13 - Mapa de concentração de Si nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

Os elementos As, Cu, Zn e Pb podem estar presentes na pluma de contaminação da superfície terrestre por ação humana, em concentrações acima das concentrações naturais do solo. Esses elementos têm Valores Referência de Qualidade (VRQ), estabelecidos pelo Conselho Nacional do Ministério do Meio Ambiente – CONAMA, através de sua Resolução n° 420/2009 (CONAMA, 2009), utilizando digestão ácida com ácido nítrico ou clorídrico para extração dos elementos, representando, portanto, pseudo-totais que não englobam os teores contidos na estrutura dos minerais. Ainda assim esses pseudo-totais servem para nortear a análise de concentrações desse estudo, no qual os teores medidos para os metais foram totais. Com relação a esses VRQs e às amostras coletadas em 190 pontos, apenas uma pequena porcentagem dessas atingiu limites em que é recomendada investigação com relação ao Zn e ao Pb e uma única amostra ultrapassou o limite para investigação industrial para o Pb (quadro 4). Isso pode indicar uma contaminação dessas amostras ou pode ser apenas por causa que os teores totais contêm os teores da estrutura mineral. Ainda assim as amostras que não ultrapassaram nenhum dos limites indicam que certamente não há motivos para ações de controle e remediação.

Quadro 4 – Quantidade de amostras X Valores Referência de Qualidade do CONAMA para solos

	Porcentagem de amostras com teores acima dos limites				Limites	VRQs CONAMA			
	Cu	Zn	As	Pb		Cu	Zn	As	Pb
0 a 5 cm	18%	-	-	6%	Prevenção	60 mg.kg ⁻¹	300 mg.kg ⁻¹	15 mg.kg ⁻¹	72 mg.kg ⁻¹
5 a 20 cm	13%	-	1%	5%					
20 a 40 cm	9%	-	-	2%					
0 a 5 cm	-	1%	-	2%	Investigação (Agrícola)	200 mg.kg ⁻¹	450 mg.kg ⁻¹	35 mg.kg ⁻¹	180 mg.kg ⁻¹
5 a 20 cm	-	1%	-	2%					
20 a 40 cm	-	1%	-	-					
0 a 5 cm	-	1%	-	1%	Investigação (Residencial)	400 mg.kg ⁻¹	1000 mg.kg ⁻¹	55 mg.kg ⁻¹	300 mg.kg ⁻¹
5 a 20 cm	-	-	-	1%					
20 a 40 cm	-	1%	-	1%					
0 a 5 cm	-	-	-	1%	Investigação (Industrial)	600 mg.kg ⁻¹	2000 mg.kg ⁻¹	150 mg.kg ⁻¹	900 mg.kg ⁻¹
5 a 20 cm	-	-	-	-					
20 a 40 cm	-	-	-	-					

Fonte: Dados da pesquisa acrescidos de dados do CONAMA (2019)

O teor de As nos solos do município de Santo Amaro (figura 14) em 7% de área ao redor da fábrica em 0 a 5 cm do solo é maior que 5 mg kg⁻¹, o que pode estar ligado aos rejeitos e escórias ou à dispersão dos particulados da chaminé. Concentrações entre 5 e 6 mg kg⁻¹ de As na camada de 5 a 20 cm do solo em áreas mais afastadas, podem ser devido à presença residual de agrotóxicos, pois a noroeste do município a agricultura é intensa. No entanto os teores de As são muito próximos à concentração natural da crosta superficial terrestre, 4,8 mg kg⁻¹ (GERM, 2019). Em 189 pontos amostrais o As não atingiu a metade do valor de prevenção. No ponto amostral H25 o teor de As, 23 mg kg⁻¹, na camada 5 a 20 cm, ultrapassou o valor de prevenção (figura 15). Não há necessidade de ações para controle de concentração de As nos 493 km² do território de Santo Amaro, já que os teores totais não ultrapassam os limites estabelecidos pelo CONAMA (2009). Estes resultados diferem dos encontrados por De Andrade Lima e Bernardez (2017) que analisaram os pseudo-totais de metais nos solos de Santo Amaro em um raio de 1 km partindo da chaminé da fábrica e concluíram que a concentração de As nos 25 cm superficiais ultrapassou os limites de investigação para uso de agricultura e residencial em diversos locais.

As concentrações de Cu nos solos do município de Santo Amaro (figura 16) estão altas e dispersas sobre os Vertissolos originados das rochas do Grupo Santo Amaro, que possuem naturalmente maiores teores de metais traço. Os teores de Cu diminuem à medida que a profundidade do solo se torna mais próxima ao material de origem, indício de aumento por ação antrópica na superfície, o que coincide com os resultados encontrados por De Andrade Lima e Bernardez (2017) onde as maiores concentrações de Cu encontraram-se na superfície e decresceram com o aumento de profundidade nos primeiros 16 cm dos solos ao redor da fábrica. Toda a mancha de

Vertissolos tem faixas de concentrações acima do valor referência de 39.1 mg kg^{-1} estabelecido para Vertissolos da Bacia do Recôncavo por Gloaguen e Passe (2017). Segundo Fadigas et al. (2002) a adsorção de Cu por óxidos de Fe e Mn têm sido reportadas em vários estudos. Portanto as altas concentrações de Cu dos Vertissolos de Santo Amaro, também são explicadas pelas suas altas concentrações de óxido de Fe e de óxido de Mn, diferentemente dos teores destes óxidos nos demais solos da região.

O ponto amostral, H25, dentro das instalações abandonadas da fábrica, apresentou o maior valor para Cu, 117 mg kg^{-1} na camada de 0 a 5 cm. Em 14% da área municipal na camada de 0 a 5 cm de profundidade, 10% na camada de 5 a 20 cm e 6% na camada de 20 a 40 cm, as concentrações de Cu ultrapassam teores de 60 mg kg^{-1} (figura 17), mas não é possível afirmar que há necessidade de ações de prevenção pois os teores desse estudo são totais (teor da estrutura mineral + teor extraível) e os limites do CONAMA são pseudo-totais (apenas o teor extraível). Só é possível afirmar que nos 96% restantes do território do município a concentração por Cu não necessita de ações, porque as concentrações totais, sempre maiores que pseudo-totais, não ultrapassaram os VRQs.

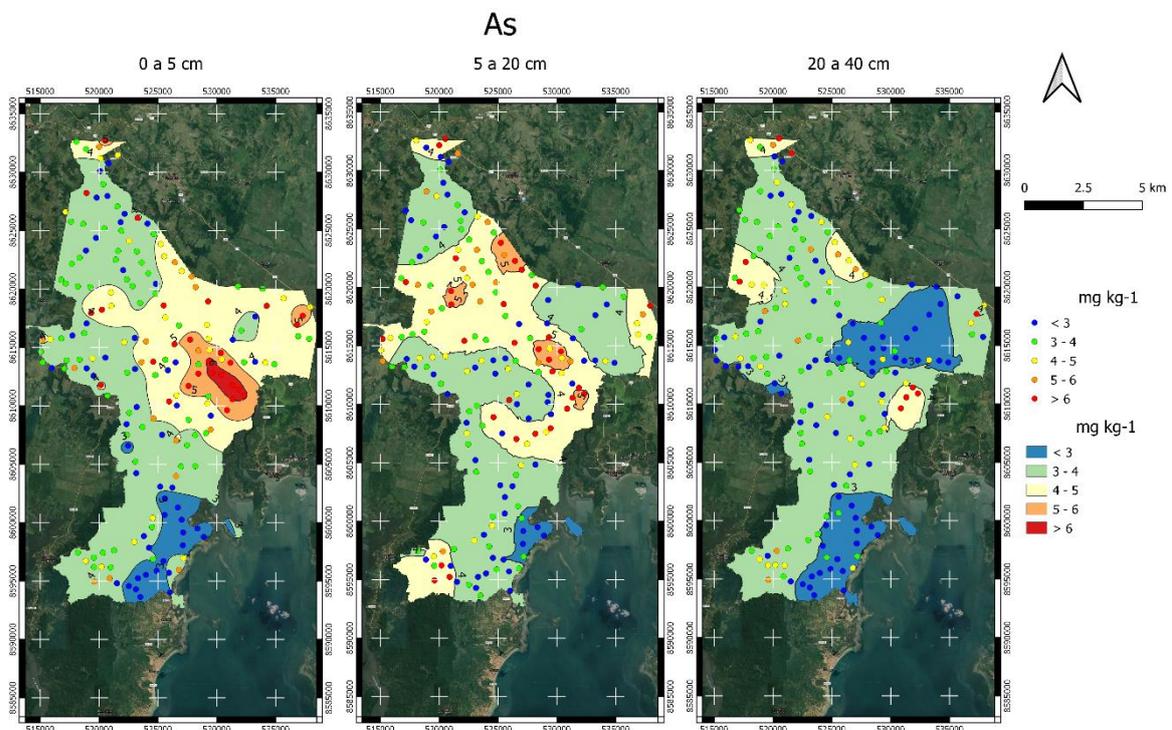


Figura 14 - Mapa de concentração de As nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg^{-1}

VRQs Conama - As

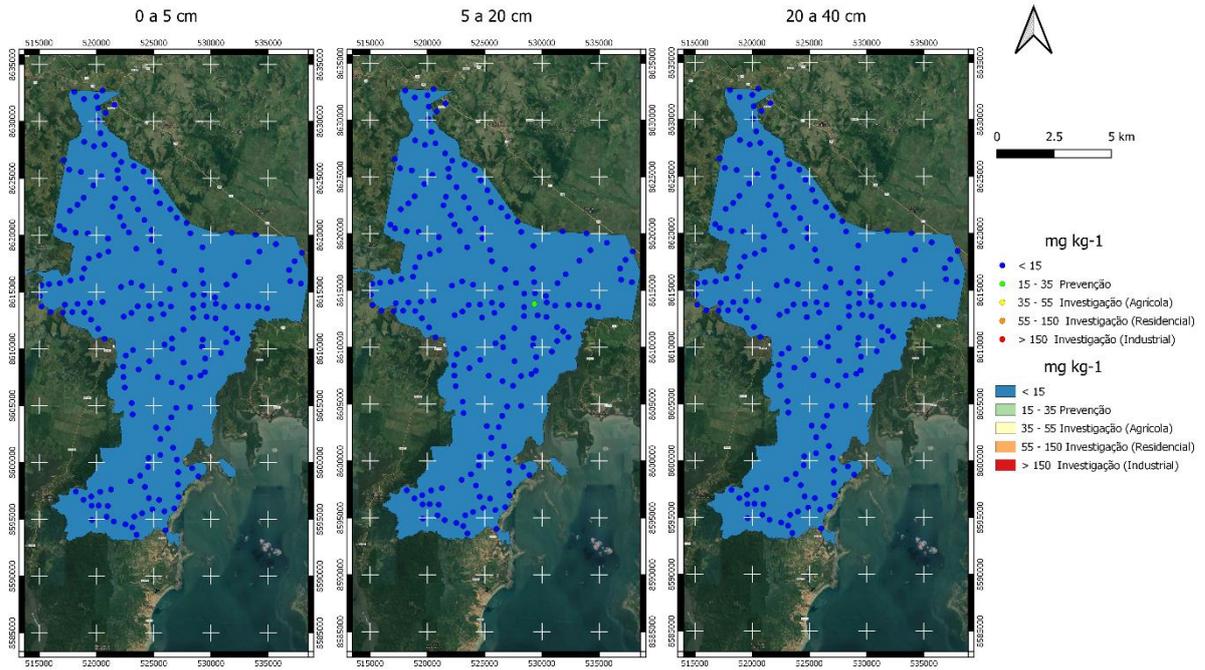


Figura 15 - Mapa de concentração de As por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

Cu

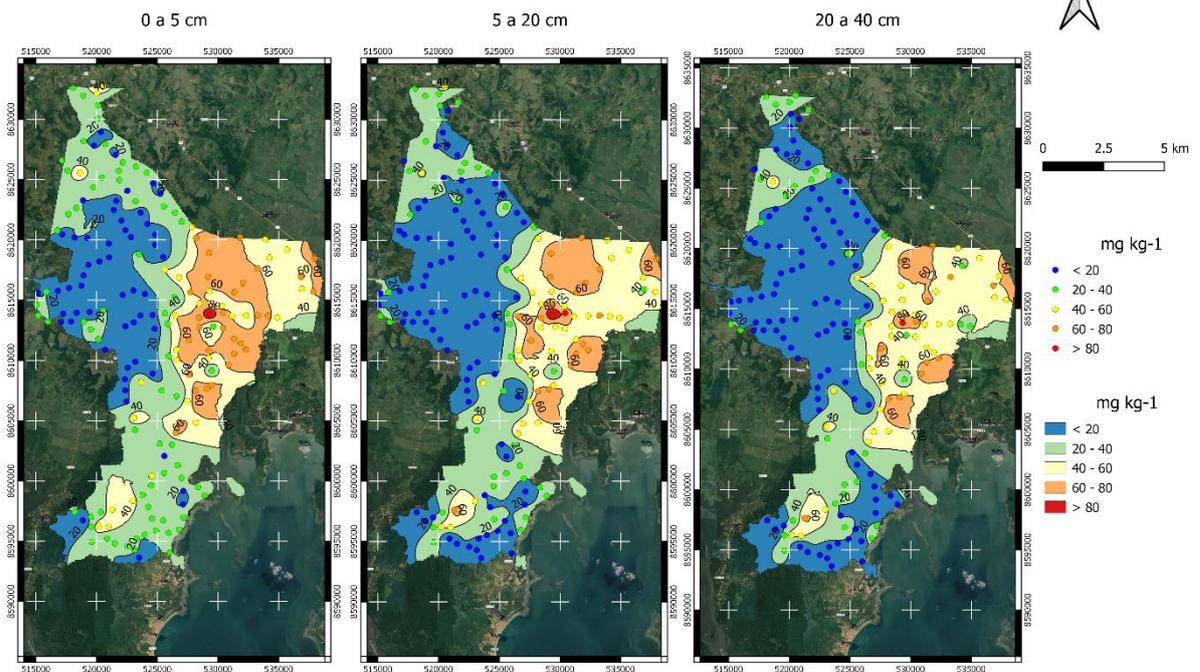


Figura 16 - Mapa de concentração de Cu nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

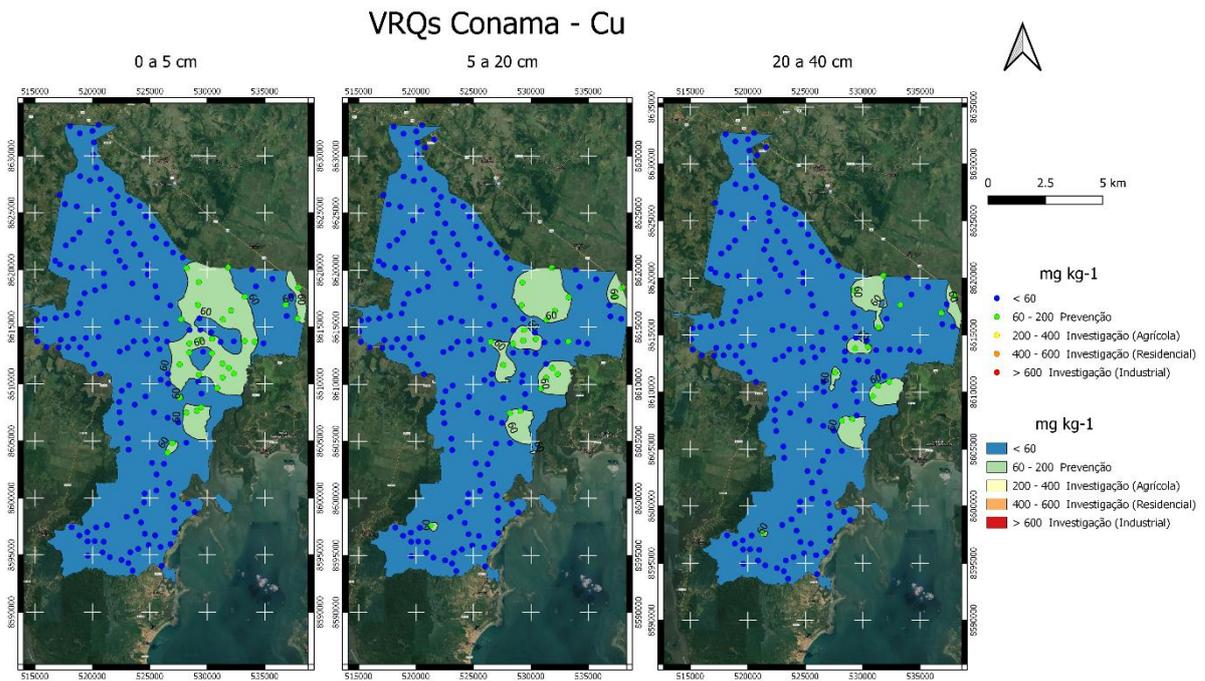


Figura 17 - Mapa de concentração de Cu por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg^{-1}

Assim como o Cu, o Zn é fundamental aos organismos vivos em baixas concentrações, principalmente para o crescimento das plantas. O comportamento espacial das concentrações de Zn nos solos do território do município de Santo Amaro (figura 18) mostra que os maiores teores se dispersam sobre a mancha de Vertissolos da região, com valores próximos ou maiores que os teores naturais da crosta terrestre, 67 mg kg^{-1} . Nessas áreas pressupõe-se que as concentrações de Zn não sejam naturais, fato já amplamente conhecido pelos estudos feitos no município, como o de Asevedo (2012) que concluiu que os teores de Zn na camada superficial (0 a 5 cm) e profunda (30 a 60 cm) dos solos das redondezas da fábrica são altos e de origem antropogênica. Os teores de metais traço naturalmente mais altos nos Vertissolos junto com a lixiviação dos metais presentes em rejeitos e escórias e a dispersão dos particulados lançados pela chaminé, quando a fábrica ainda estava em atividade, explicam as altas concentrações de Zn. A persistência do Zn em maiores profundidades, deve-se à sua fácil lixiviação por ser um elemento altamente móvel no solo (LOSKA; WIECHUŁA; PELCZAR, 2005).

O ponto amostral H25 coletado dentro da fábrica atingiu as concentrações de Zn mais altas dentre todos os pontos amostrais nas três profundidades, 1028 mg kg^{-1} , 837 mg kg^{-1} e 629 mg kg^{-1} respectivamente e uma das possíveis causas são as

lamas produzidas na extração do Pb. As lamas de altos fornos siderúrgicos são resíduos que apresentam altos teores de Zn (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2016). As concentrações de Zn nesse ponto ultrapassam Valores Referência de Qualidade. Excetuando-se esse local, as concentrações de Zn nos solos de Santo Amaro não ultrapassam VRQs e por isso não são preocupantes. Porém as faixas de concentração de Zn do CONAMA são muito altas, pois além de serem pseudo-totais (o que aumentaria ainda mais caso fosse teores totais) estão muito além da média de concentrações naturais de Zn para solos da Bacia do Recôncavo, 30.1 mg kg^{-1} (GLOAGUEN; PASSE, 2017). Portanto é necessário estudar os fatores de contaminação e de enriquecimento para confirmar se há motivos para controles e remediações.

Os Vertissolos da Bacia do Recôncavo têm uma concentração natural média de 22.3 mg kg^{-1} de Pb (Gloaguen e Passe, 2017), e a menor concentração medida nos Vertissolos do município de Santo Amaro, derivados do Grupo Santo Amaro, é de 20 mg kg^{-1} . Os teores mais altos de Pb se encontram principalmente ao redor da indústria (figura 20) e chegam a ultrapassar 80 mg kg^{-1} . A concentração média de Pb da camada de 0 a 5 cm dessa classe de solo chega a ser aproximadamente 6 vezes maior que o valor natural da crosta, 17 mg kg^{-1} (GERM, 2019) e 55% maior que a concentração média da camada de 20 a 40 cm. A amostra do ponto H25 atingiu as concentrações de Pb mais altas dentre todos os pontos amostrais nas três profundidades, 1441 mg kg^{-1} , 283 mg kg^{-1} e 557 mg kg^{-1} respectivamente. A concentração nos 5 cm superficiais do ponto central da fábrica atingiu um nível tão alto de contaminação por Pb que superou os 864 mg kg^{-1} de uma cidade com atividade intensa de mineração na Romênia estudada por Chakraborty et al.(2017).

Segundo os VRQs do CONAMA para Pb (figura 21) existe necessidade de investigação na área onde a indústria PLUMBUM funcionava pois os teores preocupantes de Pb ocupam uma área de 4% do município nos primeiros 5 cm de solo, 3.6% na camada de 5 a 20 cm e 1% na camada de 20 a 40 cm. Esses resultados são ratificados por estudo anterior no município que concluiu que os maiores teores de Pb encontram-se em solos desenvolvidos da Formação Santo Amaro e que a fonte é antrópica pois não houve correlação entre o Pb e outros metais (ASEVEDO, 2012).

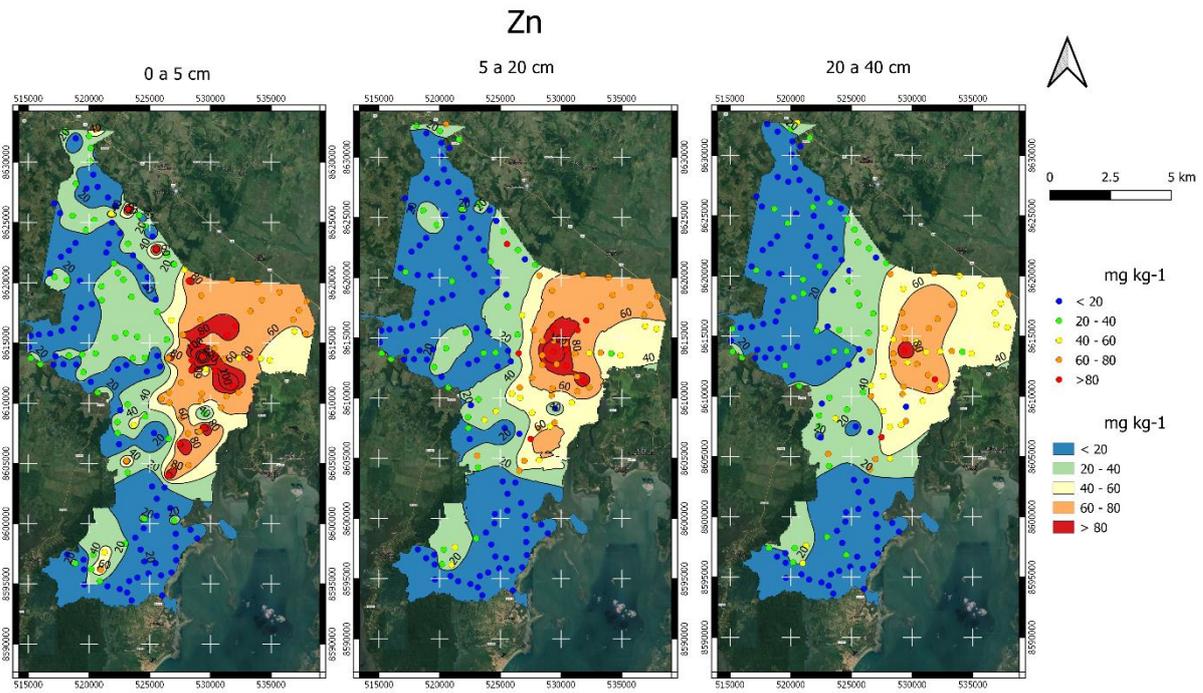


Figura 18 - Mapa de concentração de Zn nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

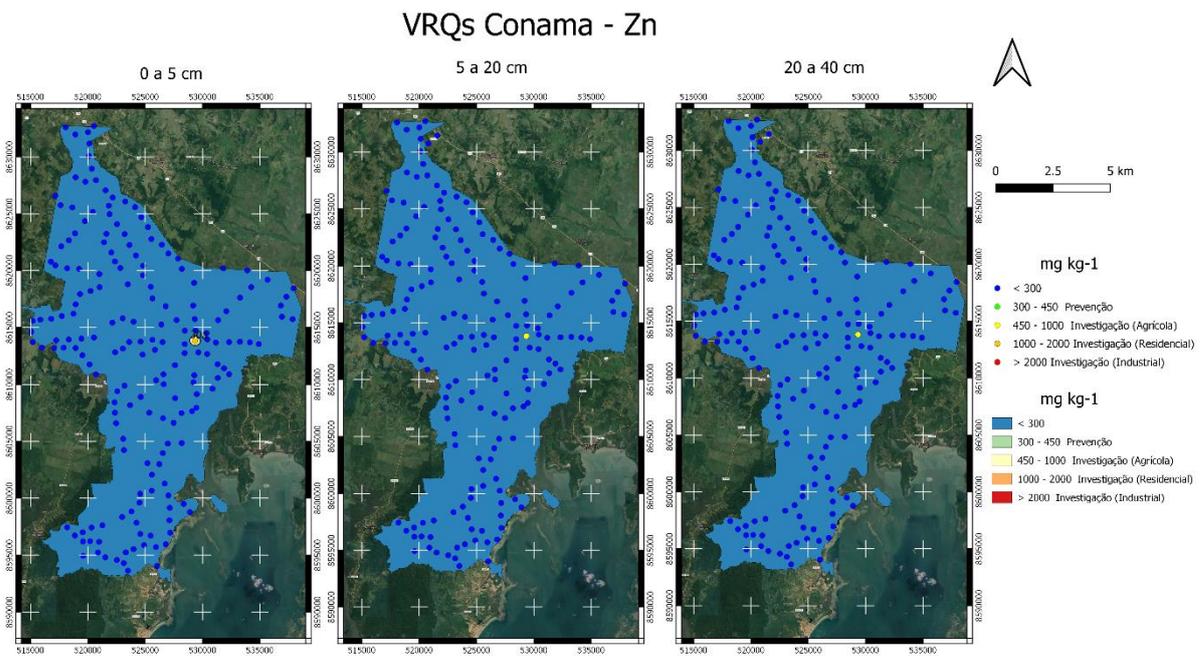


Figura 19 - Mapa de concentração de Zn por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

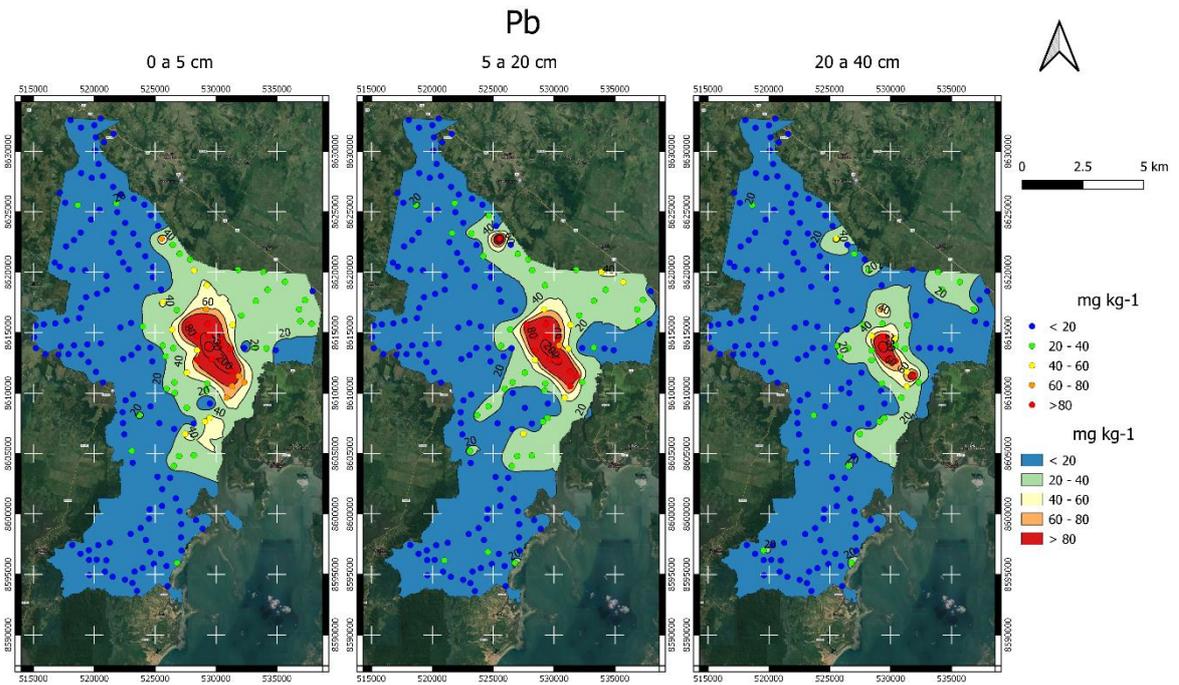


Figura 20 - Mapa de concentração de Pb nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

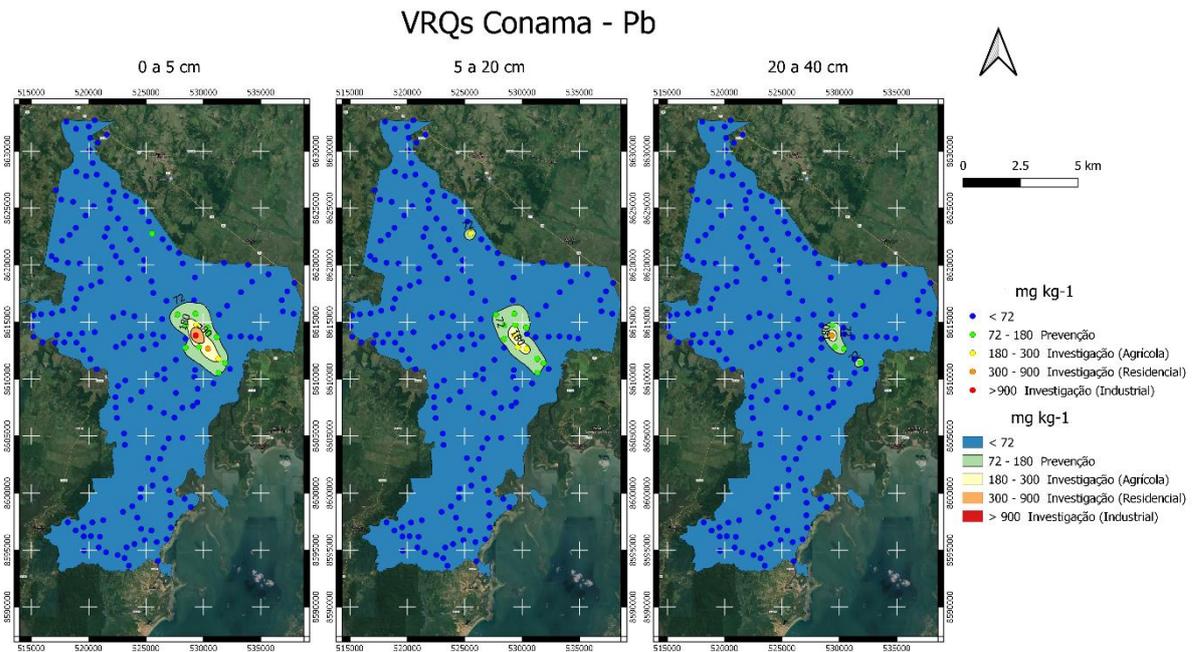


Figura 21 - Mapa de concentração de Pb por Valores Referência de Qualidade do CONAMA nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm, em mg kg⁻¹

4.2 Influência do material de origem dos solos sobre teores de metais e semimetal

Sete tipos de rochas de variada composição química dão origem aos solos de Santo Amaro (figura 22). O Mg, K e Ca que estão entre os elementos mais abundantes na terra, são formadores de rochas junto com Al e Si. Esses elementos são os responsáveis por nutrir plantas e organismos nos solos. As altas concentrações desses elementos nos solos formados por rochas do Grupo Santo Amaro nesse estudo (figura 23), mostram coerência com o fato de que os folhelhos desse grupo possuem lentes de calcário (Ca), dolomito (Mg) e argilas do tipo ilita (K), além das argilas desse grupo serem de alta atividade na troca de cátions.

Da mesma forma se explicam as concentrações altas de Mg e K nos solos originados pelas rochas do Grupo Ilhas (figura 23), pois também é um grupo formado por siltitos e folhelhos, com granulações de arenitos finos, siltes e argilas (ASEVEDO, 2012). Além disso, são classes de solos que apresentam drenagem ineficiente, devido à baixa altitude do relevo onde se encontram, o que dificulta a lixiviação destes elementos.

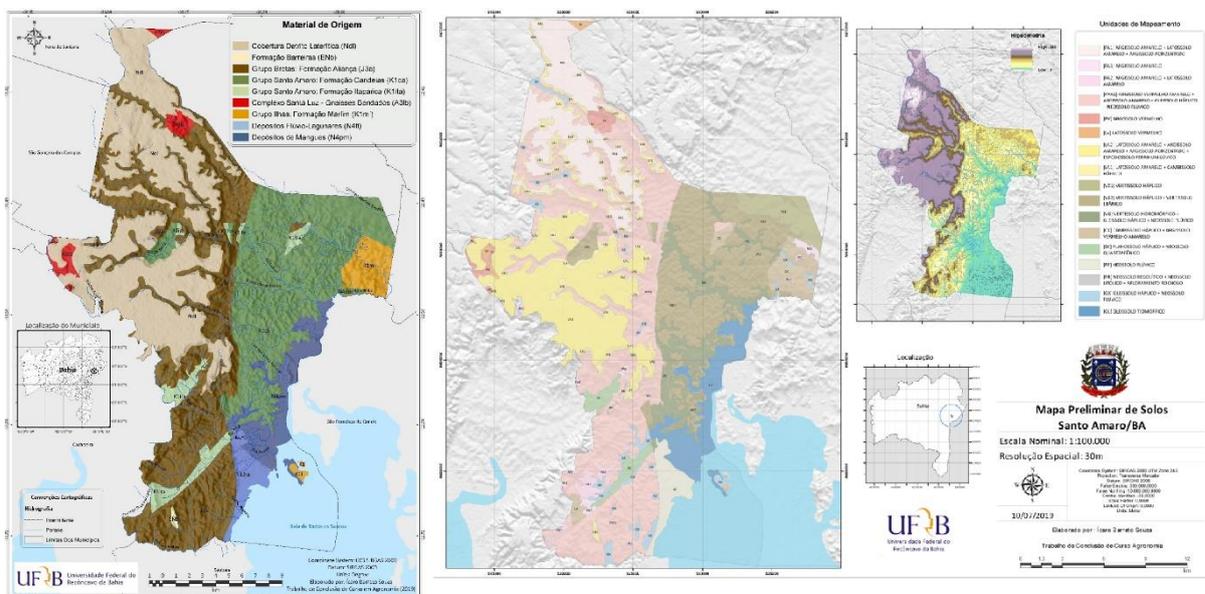


Figura 22 – Mapas Geológico, Pedológico e Hipsométrico do município de Santo Amaro - BA

Fonte: Adaptado de Souza (2019)

Os valores elevados de Mg, K e Ca encontrados nos solos originados pelos sedimentos dos Depósitos de Mangues devem-se principalmente ao fato de que esses sedimentos contêm formações recentes de calcário (conchas marinhas) e estão sob influência dos sais cloretos presentes nos aerossóis marinhos, onde os íons Ca, Mg e K são muito concentrados (MACCACHERO; TAVARES, 2017). Aliado a isso, é uma formação composta pelos sedimentos erodidos dos solos que estão nas partes mais altas do relevo (Vertissolos) e carregam parte dessas características granulométricas e químicas.

As baixas concentrações de Mg, K e Ca são confirmações da pobreza em nutrientes dos solos originados dos materiais sedimentares dos Depósitos Flúvio-Lagunares. Esses depósitos foram formados através de transporte e deposição, em processos de erosão de sedimentos arenosos oriundos do Grupo Brotas. Aliado a isso, os solos formados por esse grupo podem ter sido muito intemperizados (GLOAGUEN; PASSE, 2017). Os solos derivados dos Grupos Brotas, Coberturas Detrito-Lateríticas e Complexo Santa-Luz também têm baixas concentrações de cátions básicos, pois se encontram nas partes mais altas do relevo o que fez com que fossem muito intemperizados e lixiviados, tornando-se profundos.

Os solos do Grupos Brotas e das Coberturas Detrito-Lateríticas são formados majoritariamente de arenitos e os do Complexo Santa-Luz por quartzo, biotita e plagioclásio (CPRM, 1984). Apesar de conter Ca no plagioclásio e K e Mg na biotita (Melo, Castilho e Pinto, 2009), os teores são baixos, por isso os solos originados por essas três rochas são de elevada pobreza desses elementos como os solos dos Depósitos Flúvio-Lagunares.

O Al e o Si são dois dos principais formadores de rochas (figura 5). Os teores desses metais nos solos oriundos de materiais geológicos que permitiram a formação de argilas silicatadas são muito parecidos entre si (figura 23). Os solos oriundos do material geológico arenoso dos Depósitos Flúvio-Lagunares têm mais Si e menos Al pois de fato são os mais pobres, formados praticamente apenas por sedimentos arenosos (ricos em quartzo - SiO₂) provenientes de erosão continental e trazidos pelo fluxo do mar, do rio ou do vento. Os silicatos são responsáveis por 95% do volume da crosta continental. O Al é extremamente importante na estrutura dos silicatos pois por ter raio iônico parecido com o do Si, muitas vezes substitui parte desse no tetraedro (ZANARDO; JÚNIOR, 2009).

O Al, originalmente, ocorre nos minerais aluminosilicatados (feldspatos) e

através das ações do intemperismo e de forte lixiviação do solo, onde o Si é extraído completamente das lâminas de tetraedros do mineral por hidrólise (dessilicatização), precipitam os óxidos de Al (gibbsita, boehmita etc.). Os óxidos de Si são grupos de minerais formados em vários ambientes, desde locais com alta temperatura (interior da terra) até ambientes de baixa temperatura (aquáticos). É o grupo de minerais que mais ocorre no planeta e o óxido de Si que está presente em quase todos tipos de solos é o quartzo (sílica) SiO_2 (KAMPF; CURI; MARQUES, 2009).

Ti, Mn e Fe também são elementos constituintes das rochas, o Mn e Ti porém, em concentrações bem menores do que o Si e o Al (figura 5). O teor de Mn dos solos oriundos das rochas do Grupo Santo Amaro e dos Depósitos de Mangues estão próximos do valor natural da crosta (1000 mg kg^{-1}) (GERM, 2019) e nos solos derivados dos Depósitos Flúvio-Lagunares aproximou-se de zero. O Ti é um metal com comportamento muito estável na crosta terrestre, por ser resistente à oxidação e à dissolução, sendo usado constantemente como valor de referência em estudos. Não houve grandes diferenças nas concentrações encontradas entre os solos derivados dos diferentes materiais de origem para o Ti. Ainda assim, os teores de Ti estão discretamente mais altos nos solos derivados do Coberturas Detrito-Lateríticas, Grupo Brotas e Complexo Santa-Luz, por serem solos mais intemperizados.

O Fe está presente em maiores concentrações nos Grupos Santo Amaro e Ilhas e nos Depósitos de Mangue, pois são grupos que dão origem a solos mais argilosos e os óxidos de Fe (hematita, goethita etc.) são o segundo grupo de minerais mais importantes na fração argila (COSTA; BIGHAM, 2009). Mesmo assim, os teores de Fe no geral são baixos, não chegando a 9%.

O Ti, o Mn e o Fe podem estar presentes no solo em forma de minerais primários ferromagnesianos (olivina, piroxênios, anfibólios e biotita) e minerais primários plagioclásios (MELO; CASTILHO; PINTO, 2009) e secundários se já houve intemperismo na rocha, tanto como minerais silicatados ou minerais não silicatados (óxidos e hidróxidos). Todos os grupos de rochas e sedimentos estudados, exceto os Complexo Santa-Luz (metamórfica), são de origem sedimentar. Dependendo da composição de origem da rocha mãe, minerais com Ti, Mn e Fe são encontrados em formas detríticas pois são resistentes ao intemperismo (MELO; CASTILHO; PINTO, 2009).

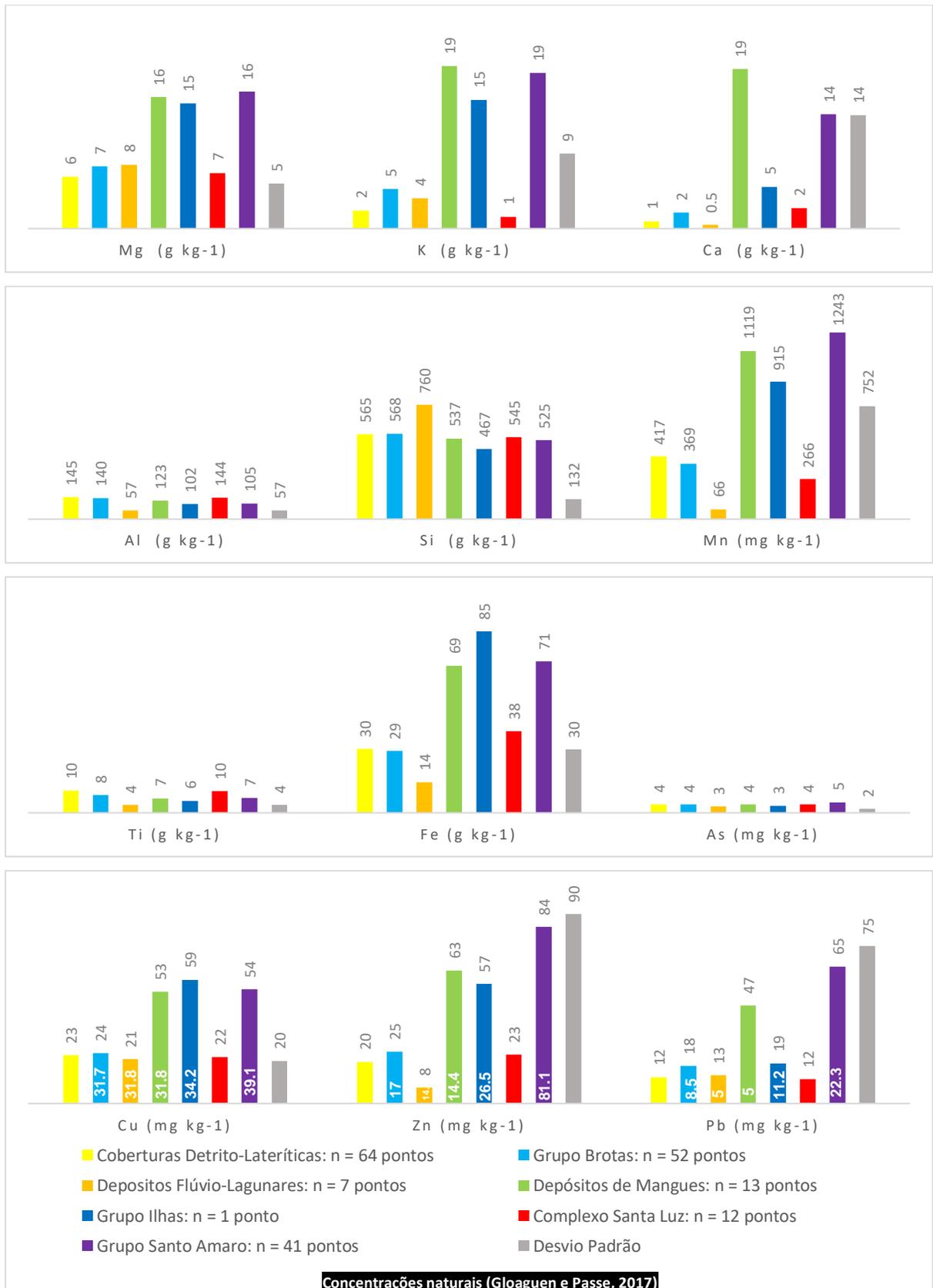


Figura 23 - Concentração de metais e semimetal em solos de ocorrência em diferentes formações geológicas no município de Santo Amaro – BA

A maior quantidade de metais traço com altas concentrações desse estudo (Cu, Zn e Pb), estão nos solos derivados do Grupo Santo Amaro. Gloaguen e Passe (2017) em seu estudo sobre concentrações naturais de metais para solos da Bacia do Recôncavo encontraram para os solos derivados desse mesmo grupo de rochas valor semelhante para o Zn, 81.1 mg kg^{-1} e valores mais baixos para o Cu, 39.1 mg kg^{-1} e para o Pb, 22.3 mg kg^{-1} . O Cu tem diferença de 28% e o Pb de 66% de concentração com relação a esses valores naturais. Os folhelhos e siltitos das rochas do Grupo Santo Amaro, desenvolvem solos com concentrações maiores de Pb, Zn e Cu e no município de Santo Amaro, sobre os solos desenvolvidos das rochas do Grupo Santo Amaro, fica o local onde funcionava a antiga fábrica PLUMBUM, o pode ter contribuído para a alta concentração de Pb encontrada.

Na segunda posição em termos de altas concentrações de metais (Cu, Zn e Pb) encontram-se os solos dos Depósitos de Mangue. Esses depósitos são compostos de sedimentos quaternários e encontram-se próximos à costa. São arenosos, porém com sedimentos siltsosos e argilosos, além de matéria orgânica típica de lagoas e mangues. Esses sedimentos de fina textura estão diretamente ligados a altos níveis de metais traço no solo, pelo seu poder de adsorção e esses metais estão presentes de forma intensa e perigosa não só nos solos dos arredores da indústria, como também na região estuarina da cidade de Santo Amaro, por causa do conhecido passivo ambiental.

Os solos derivados do Grupo Ilhas, têm o mais alto valor dentre todas as formações para Cu, mais que o dobro da concentração natural da crosta superficial. O Modelo de Referência Geoquímica da Terra (GERM, 2019) estabelece como valores naturais da crosta superficial da terra, 28 mg kg^{-1} para Cu, 67 mg kg^{-1} para Zn, 4.8 mg kg^{-1} para As e 17 mg kg^{-1} para Pb. O Cu, o Zn e o Pb foram mais altos que os valores de Gloaguen e Passe (2017) para os solos derivados desse mesmo grupo de sedimentos, 34.2 mg kg^{-1} para Cu, 26.5 mg kg^{-1} para Zn e 11.2 mg kg^{-1} para Pb. Sua composição também contém folhelhos e siltitos como o Grupo Santo Amaro.

Os solos do Grupo Brotas, Coberturas Detrito-Lateríticas e dos Depósitos Flúvio-Lagunares têm baixos teores de metais traços, por serem originados principalmente de arenitos, cuja tendência natural é não reter metais. Os solos do Complexo Santa-Luz, de origem metamórfica, também têm baixos teores de metais tóxicos. O As se mantém muito estável para todas as formações, com valores muito próximos ao valor referência para concentração natural da crosta superficial terrestre.

4.3 Concentração de metais e semimetal por classes de solos do município de Santo Amaro

Os solos presentes no município de Santo Amaro são os Cambissolos Háplicos, Gleissolos Tiomórficos, Gleissolos Háplicos, Latossolos Amarelos, Latossolos Vermelhos, Espodossolos Ferrihumilúvicos, Planossolos Háplicos, Argissolos Amarelos, Argissolos Vermelhos-Amarelos, Argissolos Vermelhos, Argissolos Acinzentados, Neossolos Quartzarênicos, Neossolos Regolíticos, Neossolos Flúvicos, Vertissolos Hidromórficos e Vertissolos Háplicos (SOUZA, 2019).

Avaliando a concentração de metais e semimetal nos solos de maior ocorrência no município de Santo Amaro (figura 24), observa-se que os solos mais intemperizados, Argissolos e Latossolos, apresentam teores totais de cátions básicos (Mg, K e Ca) menores que os solos menos intemperizados, Vertissolos e Cambissolos, e que os Neossolos. Da mesma maneira, os solos mais intemperizados, juntamente com os Neossolos, apresentam menores concentrações de Cu, Zn e Pb, que se mantêm abaixo dos valores de concentrações naturais da crosta superficial terrestre, 28 mg kg⁻¹ para Cu, 67 mg kg⁻¹ para Zn e 17 mg kg⁻¹ para o Pb (GERM, 2019).

As concentrações dos metais traço em solos menos intemperizados ultrapassam esses valores de referência. A concentração de Cu é aproximadamente 100% maior, a de Zn 13% maior e a de Pb 200% maior nos Vertissolos que as concentrações naturais da crosta. No Cambissolo apenas o teor de Cu foi 100% maior. Os níveis de As para todos os solos estudados mantiveram-se em valores muito próximos ao valor natural da crosta, 4.8 mg kg⁻¹ (GERM, 2019).

Com relação a concentrações naturais de metais traço em solos da Bacia do Recôncavo, da qual o município de Santo Amaro faz parte, Gloaguen e Passe (2017) estabeleceram para os elementos Cu, Zn e Pb respectivamente: Latossolos - 32.7, 47.9 e 10.6 mg kg⁻¹; Argissolos - 34.8, 26.9 e 15.3 mg kg⁻¹; Neossolos quartzarênicos - 31.8, 14.4 e 5 mg kg⁻¹; Vertissolos - 39.1, 81.1 e 22.3 mg kg⁻¹. Nos solos intensamente intemperizados e lixiviados, Latossolos e Argissolos, houve ligeiro aumento no teor de Pb com relação aos valores de referência desses solos. Os Neossolos apresentaram discreto aumento no teor de Zn e aumento de 160% no teor de Pb. Nos Vertissolos, solos menos intemperizados e lixiviados, houve aumento de 33% no teor de Cu e de 56% no teor de Pb.

Apesar de todas as classes de solos do município ocorrerem em uma região

com clima quente e úmido, com grande diversidade de organismos e estarem intensamente expostos às intempéries, os solos do município de Santo Amaro apresentam diferentes graus de intemperismo, principalmente pela influência do material de origem de cada um deles e pela feição do relevo onde eles ocorrem.

Os Latossolos e Argissolos Amarelos têm alto grau de intemperismo e consequente pobreza em cátions básicos, pois foram formados em ambientes planos e altos do município, o que favorece a lixiviação levando à liberação e perda dos elementos constituintes dos minerais presentes nos materiais de origem. Além disso esses solos são oriundos das Coberturas Detrito-Lateríticas. De acordo com RADAM (1981), esse material geológico é pré-intemperizado, depositado em planícies interioranas e costeiras ao longo do Estado da Bahia e tem baixos níveis de cátions básicos originalmente.

Os Argissolos Vermelho-Amarelos foram formados do material do Grupo Brotas, que de maneira análoga são rochas de mineralogia pobre em cátions básicos, arenosas e esses solos também estão em relevos altos e planos e são intensamente intemperizados. Os Latossolos e Argissolos são areno-argilosos, constituídos por minerais de quartzo (SiO_2) na fração areia e caulinita (silicato de Al) com óxidos de Fe e Al na fração argila, resíduos menos solúveis, o que justifica os baixos teores de Ca, Mg e K e os teores um pouco maiores de Al.

Os Latossolos, mais velhos, intemperizados e lixiviados que os Argissolos, perderam quase todo teor de K e Ca e acumularam Al. Nessas classes de solos o Ti e Mn são encontrados em altas concentrações na forma de óxidos, pois segundo Melo, Castilho e Pinto (2009), são elementos resistentes ao intemperismo. O aumento de Pb com relação aos teores naturais encontrados na região nesses solos, pode ter sido ocasionado por dispersão de particulados da fumaça da indústria, pois esses solos estão nas partes mais altas e distantes da fábrica e seus materiais originários não têm altas concentrações naturais de metais traço.

Os Vertissolos apresentam as mais altas concentrações de Mg, Ca e K. São solos oriundos do Grupo Santo Amaro e, portanto, herdaram suas boas características. Estão localizados em baixa altitude, em ambiente que não favorece a lixiviação dos elementos. São solos muito argilosos, com argilas que têm alta capacidade de troca de cátions e teores elevados de Ca e Mg (EMBRAPA, 2018).



Figura 24 - Concentração média de metais e semimetal em diferentes classes de solos no município de Santo Amaro – BA

Os Vertissolos contêm os maiores teores de Fe dentre os solos estudados. Os óxidos de Fe são o segundo tipo de minerais presentes em maior quantidade na fração argila (COSTA; BIGHAM, 2009), que é muito presente nessa classe de solo, e adsorvem facilmente metais traço. De acordo com suas propriedades químicas, os Vertissolos de Santo Amaro têm naturalmente maiores teores de Pb, Zn e Cu, herdados do seu material de origem. Aliado a isso estão predominantemente sob a zona urbana do município, onde a antiga fábrica funcionava e onde exercia mais intensamente sua influência através de suas escórias, rejeitos, efluentes e particulados na fumaça, o que pode ter contribuído para o aumento desses teores.

Os Cambissolos mostram teores elevados de Mg e K pois estão sobre uma mancha de solo formada sobre a Formação Itaparica do Grupo Santo Amaro e outra sobre o Grupo Ilhas, que são duas formações geológicas com boas propriedades químicas, em terrenos de menor altitude, o que favorece a formação de solos argilosos, concedendo uma boa capacidade em reter nutrientes de acordo com a atividade das argilas. Como o Fe e Mn fazem parte de alguns minerais primários, e essa classe de solo ainda se encontra em processo de modificação, os Cambissolos contêm concentrações elevadas desses elementos. Por não terem passado por intemperismo intenso, têm menor presença de óxidos de Al e Si. O Al e Si são os minerais mais difíceis de intemperizar (LEPSCH, 2011). As altas concentrações de Cu, Zn e Pb assim como nos Vertissolos, também têm as mesmas prováveis causas.

Os Neossolos são originários dos sedimentos dos Depósitos Flúvio-Lagunares, sedimentos quimicamente pobres em Mg, Ca e K. Esses solos têm praticamente só quartzo na fração areia (LEPSCH, 2011). Mas por estarem à margem do estuário, são expostos aos efeitos de aerossóis marinhos, fazendo com que os teores desses elementos aumentem. Esses Neossolos também têm aumento no teor de Zn e no teor de Pb, o que pode estar relacionado com as águas da Baía de Todos os Santos que receberam efluentes da indústria e com a dispersão dos particulados presentes na fumaça da indústria. Como esperado, os solos dessa classe apresentam altos teores de Si por causa da predominância do quartzo.

4.4 Índices de poluição: Fator de Contaminação e Fator de Enriquecimento

A contaminação por As (figura 25) é moderada em 11% do território nos primeiros 5 cm dos solos. A maior área encontra-se ao redor da antiga fábrica de Pb onde predominam os Vertissolos derivados do Grupo Santo Amaro. Na camada de 5 a 20 cm essa área é de 9% distribuída sobre Vertissolos, Latossolos e Argissolos Amarelos derivados das Coberturas Detrito-Lateríticas e Argissolos Vermelho-Amarelos derivados da Formação Aliança do Grupo Brotas. Na profundidade de 20 a 40 cm as plumas de contaminação desaparecem.

A concentração da contaminação nos primeiros centímetros do solo pode sugerir que ela foi causada por fontes externas ou por concentração do metal em algumas regiões por processos específicos de formação dos solos, neste caso vinda do material geológico que deu origem aos solos nessa região. A análise do fator de enriquecimento (figura 26) confirma esta segunda hipótese, uma vez que não há enriquecimento mínimo detectado nas diferentes camadas do solo. Em 13 pontos amostrais o enriquecimento por As é considerado moderado em uma ou mais profundidades estudadas.

Observa-se a contaminação por Cu (figura 27) moderada e mantendo-se constante ao longo dos 40 cm de solo, em aproximadamente 40% da área do município. A maior parte da contaminação se estende por toda a mancha de Vertissolos e Cambissolos derivados do Grupo Santo Amaro. Em áreas menores, onde o relevo é mais alto, existe contaminação onde predominam Argissolos Vermelho-Amarelos derivados do Grupo Brotas e Latossolos Amarelos e Argissolos Amarelos derivados das Coberturas Detrito-Lateríticas.

Em 3% de área nos primeiros 5 cm de solo (figura 28) há enriquecimento moderado que se torna residual à medida que o material de origem fica mais próximo. Em 70 pontos a contaminação por Cu é considerada moderada em uma ou mais profundidades estudadas e desses, 27 pontos têm enriquecimento moderado.

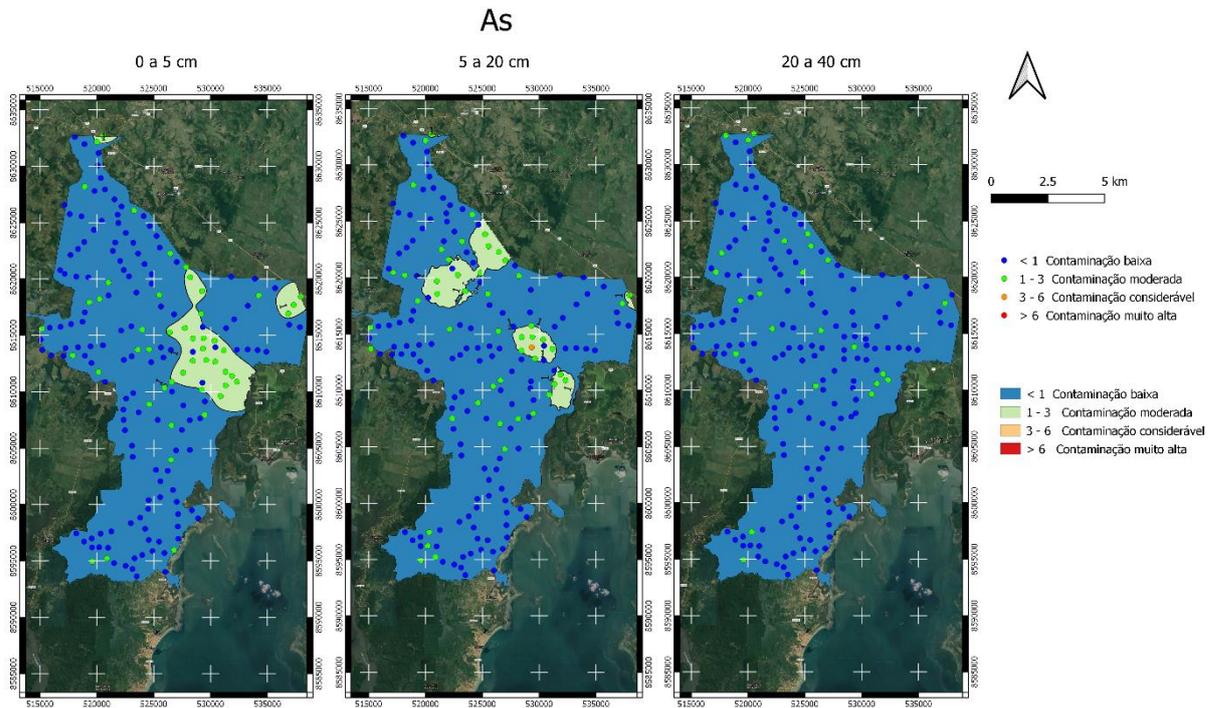


Figura 25 - Mapa de Fator de Contaminação por As nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

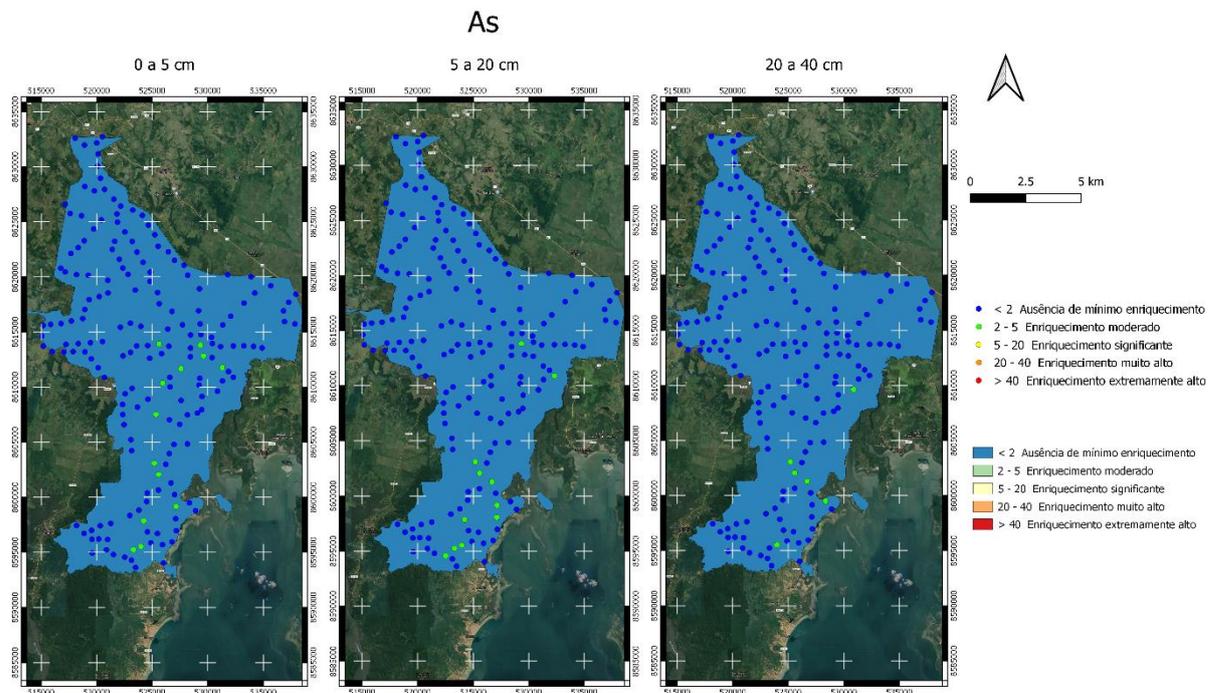


Figura 26 - Mapa de Fator de Enriquecimento por As nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

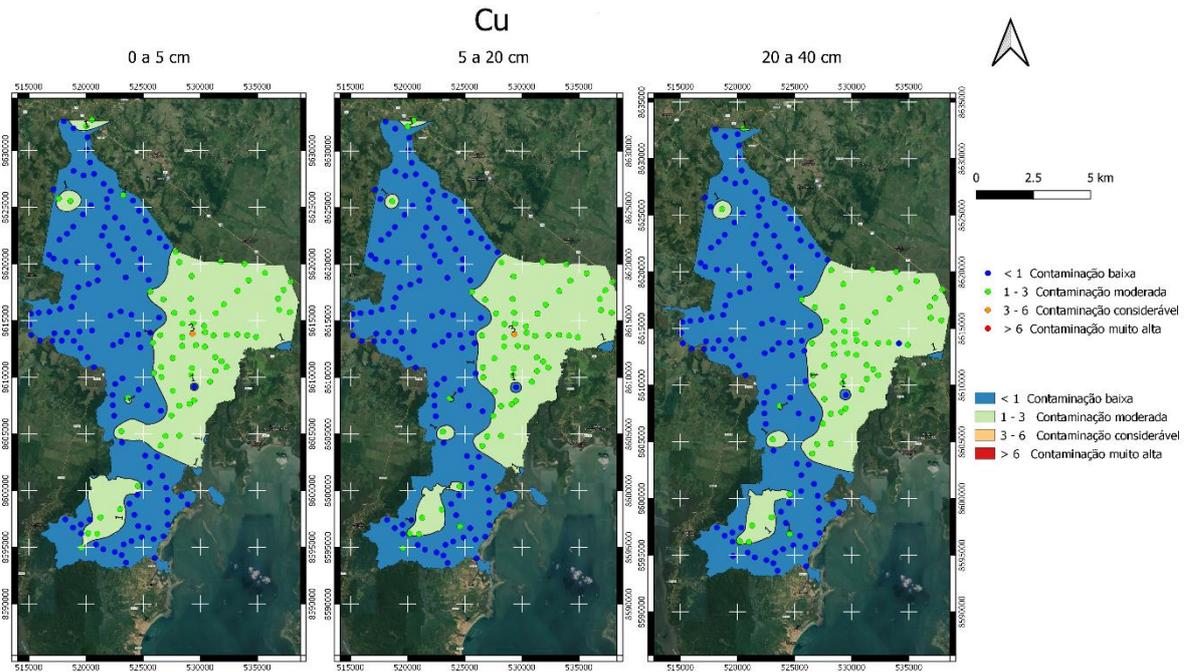


Figura 27 - Mapa de Fator de Contaminação por Cu nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

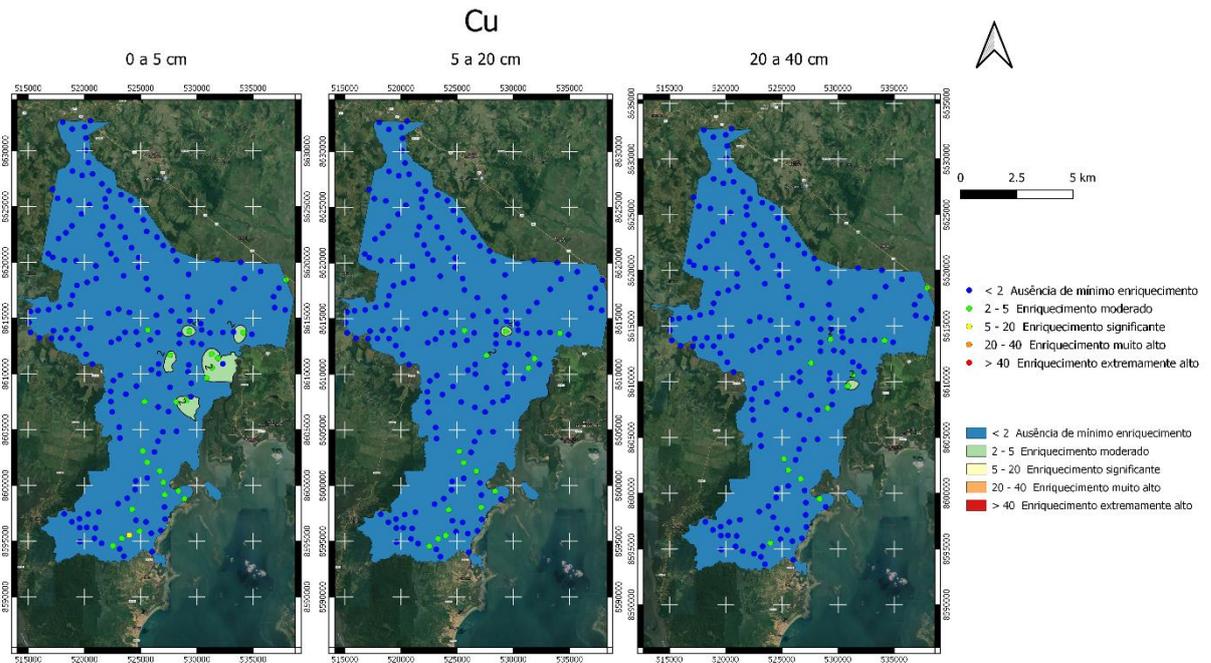


Figura 28 - Mapa de Fator de Enriquecimento por Cu nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

Aproximadamente 35% da área dos solos de Santo Amaro está moderadamente a altamente contaminada por Zn, que persiste à medida que o solo se aproxima do material de origem (figura 29). É possível observar que, somando pequenas áreas mais altas e distantes da fábrica, onde predominam Argissolos derivados dos Grupos Brotas e Latossolos derivados das Coberturas Detrito-Lateríticas, a contaminação por Zn se encontra sob os mesmos tipos de solos (predominantemente Vertissolos) e nos mesmos locais onde a contaminação por Cu aparece, o que sugere mesma fonte originária. Em 16% de área em 0 a 5 cm, 27% em 5 a 20 cm e 32% em 20 a 40 cm, a concentração de Zn é natural, visto que apenas em 19% da área em 0 a 5 cm, 8% em 5 a 20 cm e 3% em 20 a 40 cm, há enriquecimento moderado por Zn que se limita aos Vertissolos do Grupo Santo Amaro (figura 30). Em 82 pontos a contaminação por Zn varia de moderada a muito alta em uma ou mais profundidades estudadas. Dentre esses pontos amostrais 44 estão enriquecidos por Zn, variando de enriquecimento moderado a extremamente alto. Desse total, apenas 12 pontos que foram coletados sobre Vertissolos não estão enriquecidos.

O Fator de contaminação indica que 62% da área do município de Santo Amaro está de moderadamente a altamente contaminada por Pb nas três profundidades de solos avaliadas (figura 31), restando não contaminados apenas alguns locais mais altos e distantes da fábrica onde predominam os Latossolos e Argissolos Amarelos derivados das Coberturas Detrito-Lateríticas e da Formação Barreiras e Neossolos derivados dos Depósitos Flúvio-Lagunares. Desses 62%, 42% de 0 a 5 cm de solo, 48% de 5 a 20 cm e 54% de 20 a 40 cm é concentração natural de Pb, pois nos 21% restantes da área do município em 0 a 5 cm de solo, nos 14% em 5 a 20 cm e nos 8% em 20 a 40 cm, há enriquecimento que varia de moderado a extremamente alto, relacionado com as atividades da fábrica (figura 32). Com relação aos pontos, 62% do conjunto amostral apresenta contaminação de moderada a muito alta e dessa porcentagem, 56% são de moderadamente a extremamente enriquecidos por Pb em uma ou mais camadas e a maioria se encontra sobre os Vertissolos.

A dispersão espacial da contaminação persiste nos 40 cm de solo decrescendo sutilmente com a proximidade do material de origem do solo e o enriquecimento ocorre em sua maior parte no entorno da fábrica, o que pode estar relacionado ao enterro de escórias. Essa não restrição do Pb às camadas superficiais também foi observada por Souza (2014), que caracterizou solos em sequência na área contaminada por rejeitos

de mineração da PLUMBUM, chegando à conclusão que o Pb apesar de sua baixa mobilidade movimentou-se verticalmente no perfil dos solos porque os Vertissolos possuem a característica de translocação de materiais do solo através das fendas ocasionadas pela expansão e contração. A poluição por Pb nos Vertissolos de Santo Amaro também foi comprovada pelos estudos de De Andrade Lima e Bernardez (2017), que concluíram que o Pb está presente nos Vertissolos de Santo Amaro sob a forma de $PbCO_3$ o que mostra que a espécie $PbSO_4$ de origem natural foi alterada por ação humana.

O enriquecimento por metais traço inclusive em solos mais afastados da área da fábrica e que se encontram em altitudes superiores, onde predominam Latossolos e Argissolos, pode ser devido à dispersão dos particulados contidos na fumaça da indústria, quando ainda estava em atividade. Essa teoria se reforça com as conclusões de Machado et.al. (2010) que afirma a existência de clara correlação entre os valores de concentração de Pb no solo e valores da simulação da dispersão atmosférica. Para um raio de 4.5 km a partir da chaminé, à medida que a distância aumenta, os valores de Pb nos 20 cm superficiais de solo mudam para isolinhas de menor concentração.

Além disso, é amplamente conhecido o fato de que as escórias estão presentes nos solos da cidade, influenciando o enriquecimento por esses metais. Supõe-se que exista espalhado pelas ruas da cidade 55000 m^3 de escória e 180000 m^3 na área do entorno da fábrica, cuja composição química apresenta, dentre outros elementos, altas porcentagens de óxidos de Zn e Pb e menores porcentagens de óxidos de Cu e As (MACHADO et al., 2004). Segundo Machado et al. (2010) o efeito das escórias está relacionado com um acréscimo considerável nas concentrações de Pb no eixo que se inicia na chaminé e passa sobre a zona urbana da cidade.

Por fim, é possível observar nos mapas que a mesma área do município de Santo Amaro apresentou os níveis mais altos de contaminação e enriquecimento para Pb, Zn e Cu, que é a área correspondente à zona urbana do município, onde predominam Vertissolos das rochas do Grupo Santo Amaro, solos com teores naturais de metais mais elevados e com argilas de alta capacidade na troca catiônica, capazes de adsorver maiores quantidades de metais poluentes. A classificação dos elementos levando-se em consideração os níveis de contaminação e enriquecimento, a porcentagem de área do município atingida e a quantidade de pontos contaminados e enriquecidos em ordem crescente é: $As < Cu < Zn < Pb$.

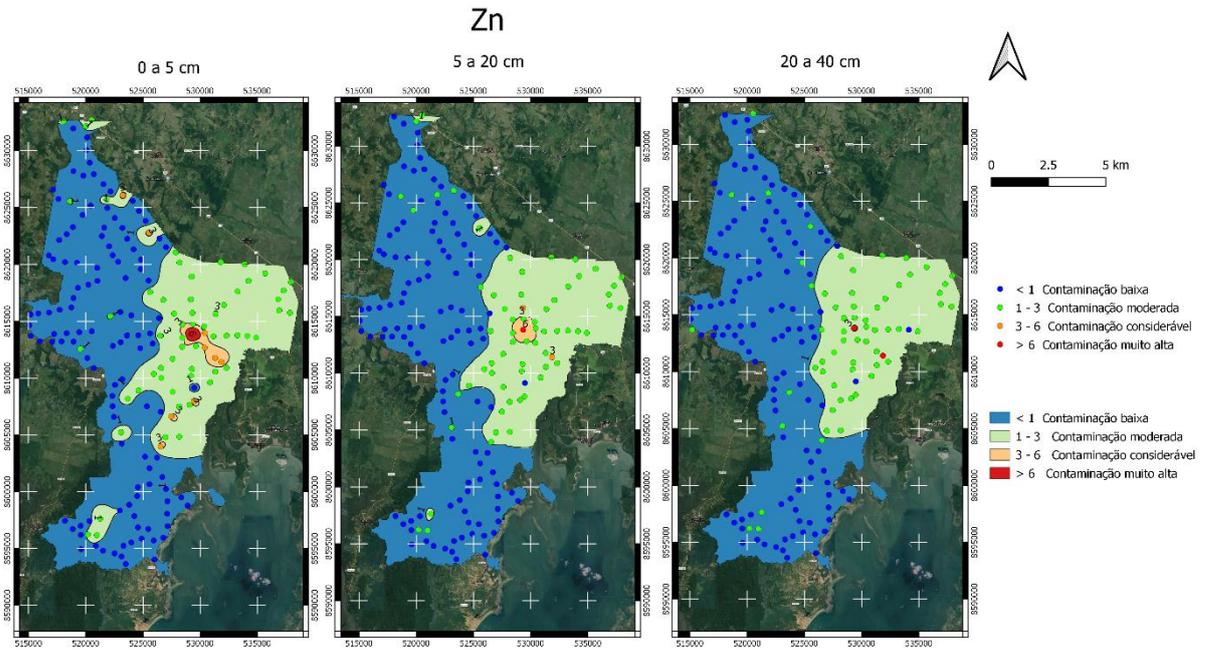


Figura 29 - Mapa de Fator de Contaminação por Zn nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

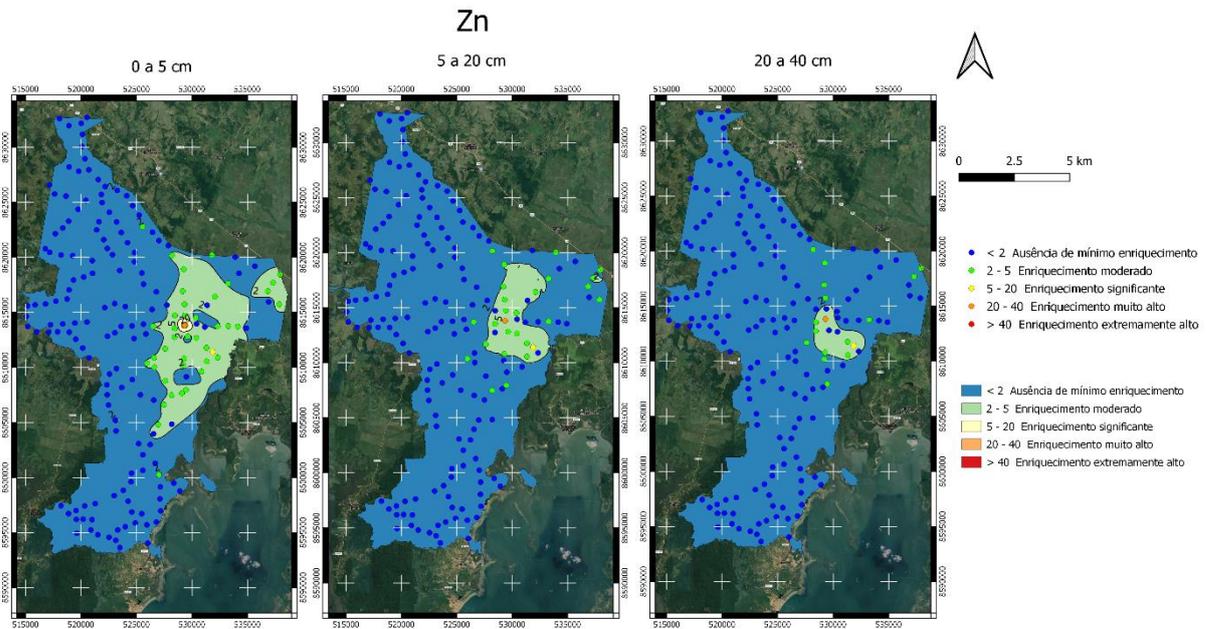


Figura 30 - Mapa de Fator de Enriquecimento por Zn nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

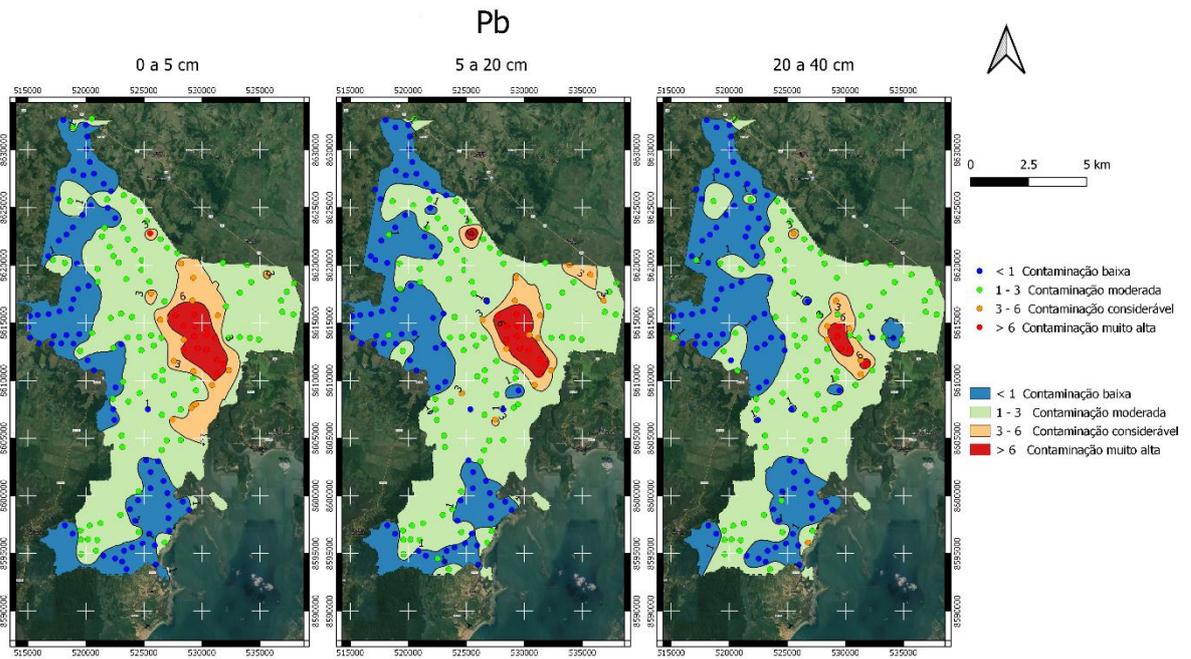


Figura 31 - Mapa de Fator de Contaminação por Pb nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

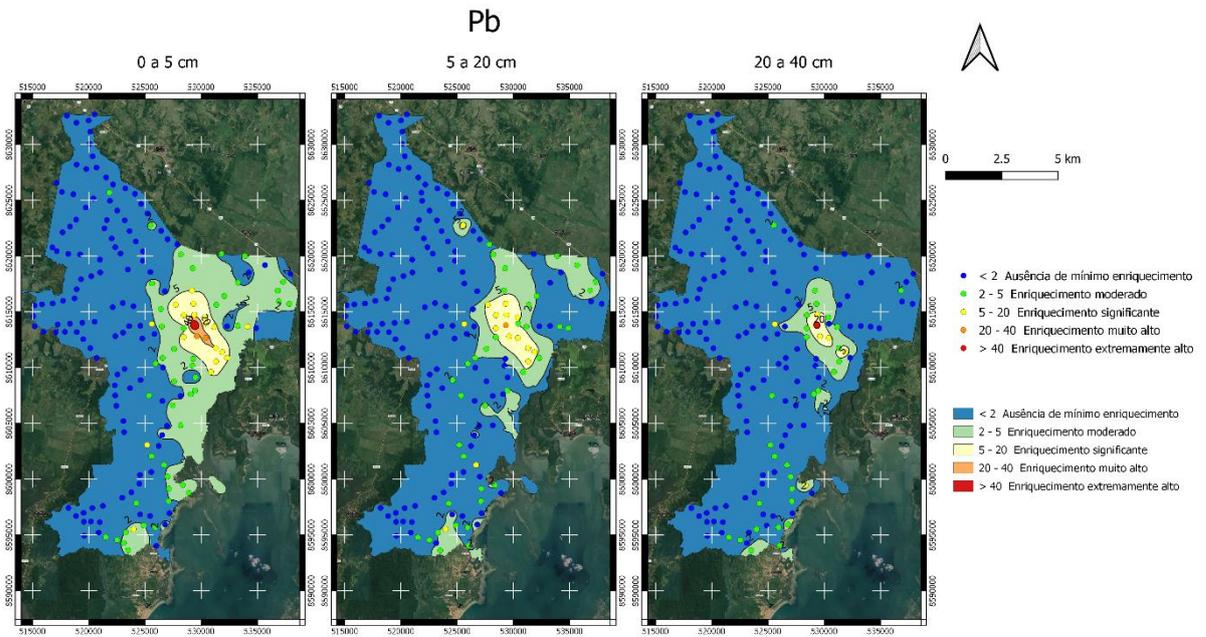


Figura 32 - Mapa de Fator de Enriquecimento por Pb nos solos do município de Santo Amaro, nas profundidades 0 a 5, 5 a 20 e 20 a 40 cm

5 CONCLUSÕES

- A ordem crescente de concentrações médias de metais traço nos solos derivados das formações geológicas é: Solos derivados dos Depósitos Flúvio-Lagunares < do Complexo Santa-Luz < das Coberturas Detrito-Lateríticas < do Grupo Brotas < do Grupo Ilhas < dos Depósitos de Mangue < do Grupo Santo Amaro;
- Os solos derivados do Grupo Santo Amaro têm uma diferença de 91% na concentração média de Zn, 81% na de Pb e 61% na de Cu, em relação às concentrações médias dos solos derivados dos Depósitos Flúvio-Lagunares;
- A ordem crescente de concentrações médias de metais traço nas classes de solos é: Neossolos < Latossolos < Argissolos < Cambissolos < Vertissolos;
- Os Vertissolos têm uma diferença de 52% na concentração média de Cu, 79% na concentração média de Zn e 75% na de Pb, em relação às concentrações médias dos Neossolos;
- As plumas de contaminação por metais traço mostram que os Vertissolos são os solos mais poluídos do município de Santo Amaro, principalmente na zona urbana;
- Os Fatores de Contaminação e de Enriquecimento seguiram a ordem crescente As < Cu < Zn < Pb.
- 15% do conjunto amostral está enriquecido por Cu, 23% por Zn e 56% por Pb em uma ou mais camadas;
- Os primeiros 5 cm de solo são os mais poluídos por metais traço e a poluição por Cu se espalha em 3%, por Zn em 19% e por Pb em 21% da área do município;
- A poluição por Zn e Pb persiste no perfil do solo com a proximidade do material de origem.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIMAN, U. et al. Enrichment, geo-accumulation and risk surveillance of toxic metals for different environmental compartments from Mehmood Booti dumping site, Lahore city, Pakistan. **Chemosphere**, v. 144, p. 2229–2237, 2016.
- ANDRADE, M. F. DE; MORAES, L. R. S. Contaminação por chumbo em Santo Amaro desafia décadas de pesquisas e a morosidade do poder público. **Ambiente e Sociedade**, p. 63–80, 2013.
- ANJOS, J. A. S. A. DOS; SÁNCHEZ, L. E.; BERTOLINO, L. C. Remediação de áreas contaminadas: proposições para o sítio da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. In: **Projeto Santo Amaro - BA, aglutinando ideias, construindo soluções: diagnósticos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012. p. 103–130.
- ASEVEDO, L. P. **Mapeamento geoquímico de solos contaminados por metais (pb, zn, as e cu), Santo Amaro da Purificação, Bahia**. [s.l.] UFRB, 2012.
- BARBIERI, M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. **Journal of Geology & Geophysics**, v. 5, n. 1, p. 1–4, 2016.
- BATISTA, A. A. et al. Induced changes in the growth of four plant species due to lead toxicity. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 21, n. 5, p. 327–332, 2017.
- BOMFIM, M. R. et al. Morphology, Physical and Chemical Characteristics of Mangrove Soil under Riverine and Marine Influence: A Case Study on Subaé River Basin, Bahia, Brazil. In: **Mangrove Ecosystem Ecology and Function**. Londres: Intechopen, 2018. p. 133–162
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. 1. ed. São Paulo: Oficina de textos, 2008.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- CALLEGARIO, A.; DOS SANTOS, A. M.; AMARAL, N. M. B. DO. Análise E Monitoramento De Metais. In: COSTA, A. DE F. S. DA; COSTA, A. N. DA (Eds.). **Valores Orientadores De Qualidade De Solos No Espírito Santo**,. [s.l.]

Incaper - Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural, 2015. p. 71– 89.

CARVALHO, S. R. L. DE; VILAS-BOAS, G. DA S.; FADIGAS, F. S. Estimativa da concentração de metais pesados em solos dos Tabuleiros do Recôncavo da bahia. **Cadernos de Geociências**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2010.

CARVALHO, F. M. et al. Intoxicação por chumbo entre crianças de Santo Amaro, Bahia, Brasil. **Boletín de la Oficina Sanitaria Panamericana (OSP)**, n. 2, p. 309–21, 1986.

CARVALHO JR., H. G. DE. **Mapeamento do enriquecimento por metais no solo, Santo Amaro-Ba.** [s.l.] UFRB, 2018.

CETEM. Plumbum deixa grande passivo socioambiental em Santo Amaro da Purificação (BA). **Banco de Dados Recursos Minerais e Comunidade: Impactos Humanos, Socioambientais e Econômicos-BD 16**, ago. 2012.

CHAKRABORTY, S. et al. Rapid assessment of smelter/mining soil contamination via portable X-ray fluorescence spectrometry and indicator kriging. **Geoderma**, v. 306, n. April, p. 108–119, 2017.

CHEN, H. et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 143–153, 2015.

COLAÇO, A. F.; MOLIN, J. P. Amostragem Georreferenciada. **Agricultura de Precisão**, v. 2, p. 0–4, 2008.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 420/2009.** Brasil, 2009.

COSTA, ANTONIO C. S. DA; BIGHAM, J. M. VIII - Óxidos de ferro. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e Mineralogia do Solo - Parte I - Conceitos Básicos**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

CPRM. **Geologia Folha Serrinha.** CPRM, 1984. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Geologia/Geologia-Basica/Projeto-Serrinha-12.html>> Acesso em: 8 fev. 2020.

CPRM. **Litoestatigrafia Brasileira**. Disponível em: <<http://geosgb.cprm.gov.br/menuoci/index2.php?txtID=1ec470b853878027f7ff7748e4b6a146>>. Acesso em: 8 fev. 2020.

CUNHA, F. G. DA; VIGLIO, E. P. **Atlas Geoquímico - Bacia do Rio Subaé**. Rio de Janeiro: CPRM, 2015. Disponível em: <<http://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/18057>>

DE ANDRADE LIMA, L. R. P.; BERNARDEZ, L. A. Characterization of the soil contamination around the former primary lead smelter at Santo Amaro, Bahia, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 14, 2017.

DUNG, T. T. T. et al. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, n. 4, p. 335–353, 2013.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5. ed. Brasília - DF: Embrapa Solos, 2018.

FADIGAS, F. D. S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos Brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n. 2, p. 151–159, 2002.

FITZ, P. R. **Geoprocessamento sem complicação**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

GERM. **Geochemical Earth Reference Model**. Disponível em: <<https://earthref.org/GERMRD/11/>> Acesso em: 2 jul. 2019.

GLOAGUEN, T. V.; PASSE, J. J. Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, northeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 186, p. 31–42, 2017.

GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 13. ed. Piracicaba: Livraria Nobel S.A, 1990.

GONÇALVES, J. C. V.; MOREIRA, M. D.; BORGES, V. P. **Materiais de Construção na Região Metropolitana de Salvador**. Salvador. CPRM, 2008. Disponível em:

<<http://geosgb.cprm.gov.br/>>

GRESENS, R. L. Composition-volume relationships of metasomatism. **Chemical Geology**, v. 2, p. 47–65, 1967.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1 jan. 1980.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC press, 2001.

KALNICKY, D. J.; SINGHVI, R. Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, n. 1–2, p. 93–122, 2001.

KAMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. IX - Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo - Parte I - Conceitos Básicos**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

KRIGE, D. G. Journal of the Chemical Metallurgical & Mining Society of South Africa. **Journal of the Chemical Metallurgical & Society of South Mining Africa**, v. 52, n. 6, p. 119–139, 1951.

LADO, L. R.; HENGL, T.; REUTER, H. I. Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. **Geoderma**, v. 148, n. 2, p. 189–199, 2008.

LANDIM, P. M. B. Sobre Geoestatística e mapas. **Terrae Didatica**, v. 2, n. 1, p. 15, 2006.

LEPSCH, I. F. **19 Lições de Pedologia**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2011.

LOSKA, K.; WIECHUŁA, D.; PELCZAR, J. Application of enrichment factor to assessment of zinc enrichment/depletion in farming soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 36, n. 9–10, p. 1117–1128, 2005.

MACCACHERO, D. P.; TAVARES, P. D. S. **Avaliação da penetrabilidade do spray marinho na região da barra da tijuca através do método da vela úmida**. [s.l.] UFRJ, 2017.

MACHADO ET AL. **Estudo da Influência na Contaminação do Solo por Metais Pesados Derivada das Emissões Atmosféricas de uma Metalúrgica Desativada no Município de Santo Amaro – Ba.** X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** Maceió: ABES, 2010.

MACHADO, S. et al. A study of the routes of contamination by lead and cadmium in Santo Amaro, Brazil. **Environmental Technology Taylor & Francis**, n. January 2013, p. 37–41, 2012.

MACHADO, S. L. et al. Diagnóstico da Contaminação por metais pesados em Santo Amaro - BA. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, 2004.

MASCARENHAS, R. B. **Caracterização e determinação de Valores de Referência de Qualidade para metais traços em Latossolo, Argissolos e Espodossolo do Baixo Sul da Bahia.** [s.l.] UEFS, 2018.

MCCOMB, J. Q. et al. Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X-ray fluorescence spectrometer, A comparative study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 12, 2014.

MELO, V. DE F.; CASTILHO, R. M. V.; PINTO, L. F. S. IV - Reserva mineral do solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo - Parte I - Conceitos Básicos**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

MERKEL, A. **Clima de Santo Amaro**. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/bahia/santo-amaro-43398/>>. Acesso em: 4 jan. 2020.

MOTTA, P. N. S. D. et al. Análise Morfométrica Da Bacia Hidrográfica Do Rio Subaé, Bahia, Brasil. **Ambiência Guarapuava**, v. 13, n. 2, p. 470–485, 2017.

PALMA, J. B.; SCUDELARIABILIO, G.; DE MATOS, S. L. F. Contaminação de materiais geológicos e da água superficial. In: ZUQUETTE, L. V. (Ed.). . **Geotecnia Ambiental**. Rio de Janeiro: Elsevier Ltda, 2015.

PASSE, J. J. **Teores naturais de metais nos solos das bacias sedimentares do Recôncavo e do Tucano sul, como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade.** [s.l.] UFRB, 2015.

RADAM. **Levantamento de recursos naturais, volume 24, Folha SD.24 Salvador.** Rio de Janeiro. Ministério de Minas e Energia - Brasil, 1981.

REIS, F. O. et al. Análise dos dispositivos legais nos estados brasileiros perante a Resolução 420/2009. **Revista Âmbito Jurídico**, mar. 2017.

SANTOS, L. M. R. DOS. **Teores naturais de metais e valores de referência de qualidade para solos do Greenstone Belt Itapicuru.** [s.l.] Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2016.

SANTOS, P. S. DOS. **Estudo da vulnerabilidade ambiental no município de santo amaro-ba.** [s.l.] UFBA, 2015.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, p. 591–611, 1965.

SILVA, A. P. DA. **Avaliação de risco a saúde humana por metais pesados em Santo Amaro da Purificação, BA**, 2003. Disponível em:
<<http://u.saude.gov.br/images/pdf/2015/janeiro/06/Avaliacao-de-risco-a-saude-humana-por-metais-pesados-em-santo-amaro-da-purificacao-BA.pdf>>

SOUZA, J. P. DE. **Caracterização de solos de uma topossequência.** [s.l.] UFRB, 2014.

SOUZA, Í. B. **Mapeamento preliminar dos solos de Santo Amaro-Ba, baseado em conhecimento especialista, sig e álgebra de mapas.** [s.l.] UFRB, 2019.

TAKEDA, A. et al. Determination of total contents of bromine, iodine and several trace elements in soil by polarizing energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 57, n. 1, p. 19–28, 2011.

TOWETT, E. K.; SHEPHERD, K. D.; CADISCH, G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). **Science of the Total Environment**, v. 463–464, p. 374–388, 2013.

USEPA. **Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment.** Estados Unidos, 2007.

WU, W. et al. Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban

soils around an electronics manufacturing facility. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 53–61, 2018.

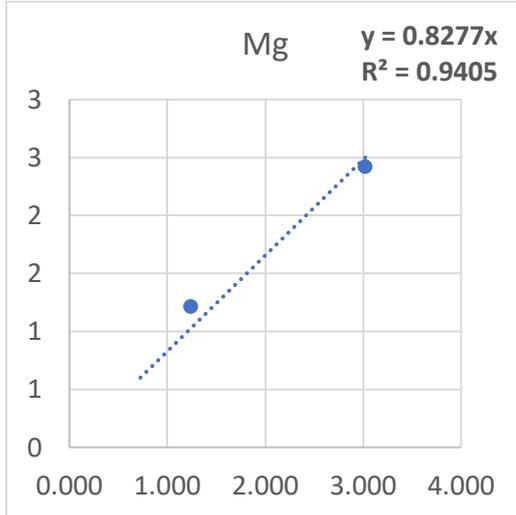
YAMAMOTO, J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística - conceitos e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Oficina de textos, 2013.

ZANARDO, A.; JÚNIOR, J. M. II - Conceitos básicos em mineralogia. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). . **Química e Mineralogia do Solo - Parte I - Conceitos Básicos**. 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.

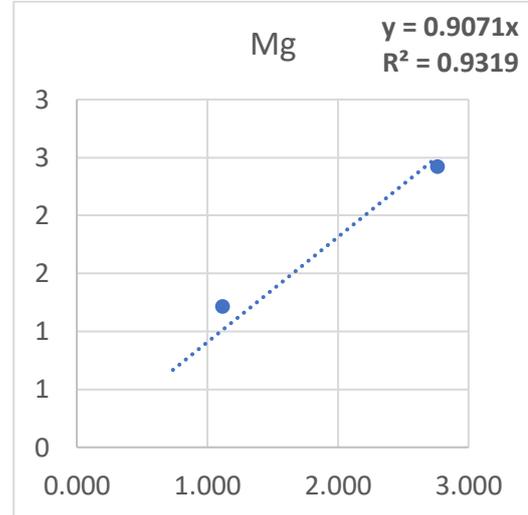
ZUQUETTE, L. V. **Geotecnia Ambiental**. Rio de Janeiro: Elsevier Ltd, 2015.

APÊNDICE A – Curvas de calibração por regressão linear dos metais e semimetal para PRXF 1 e PRXF 2

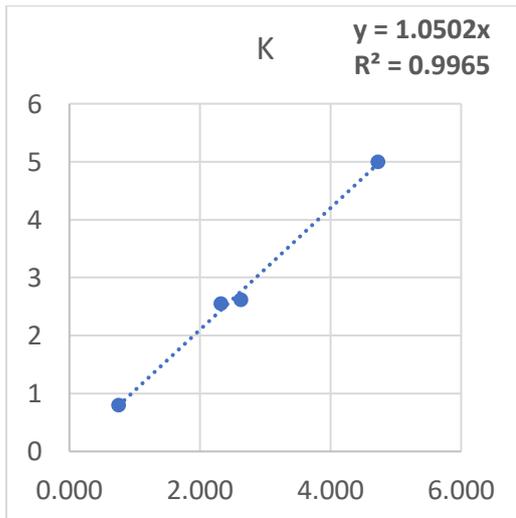
PRXF 1



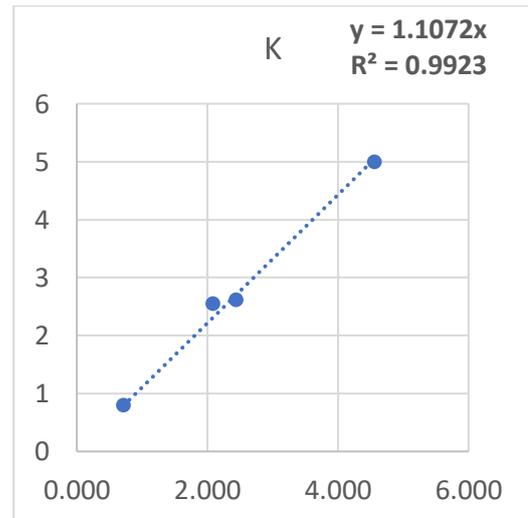
PRXF 2



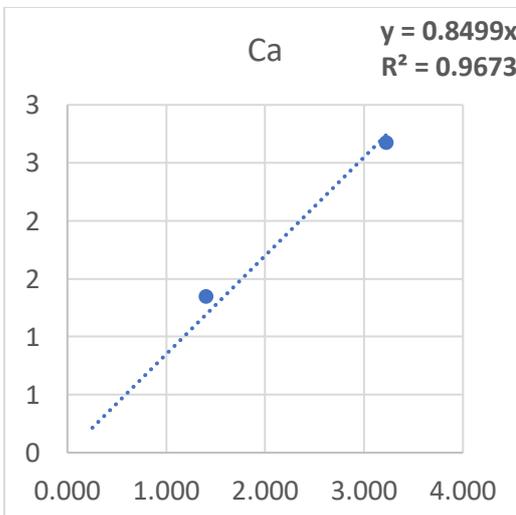
K



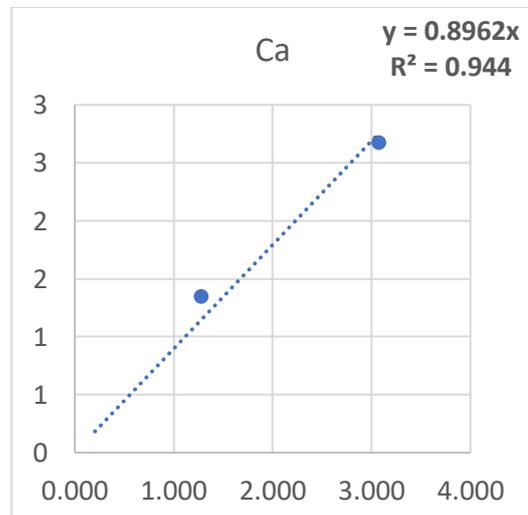
K

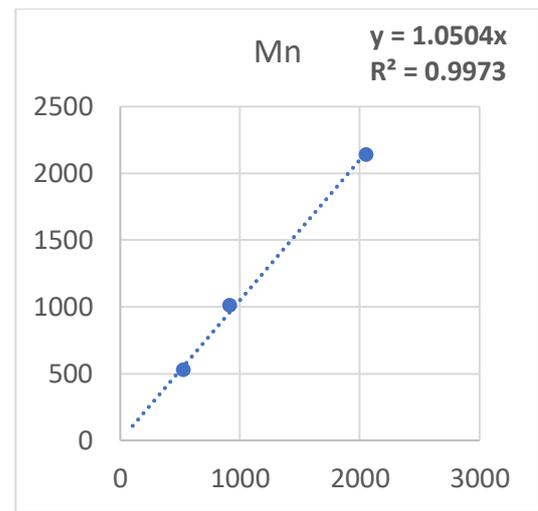
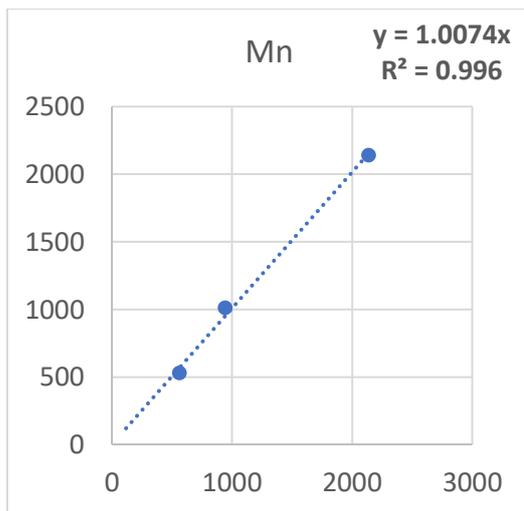
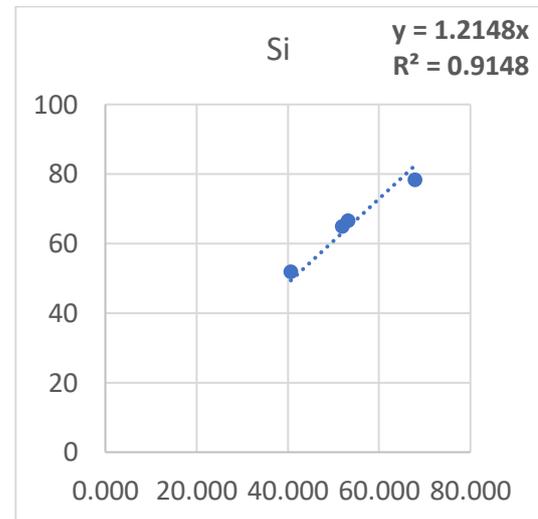
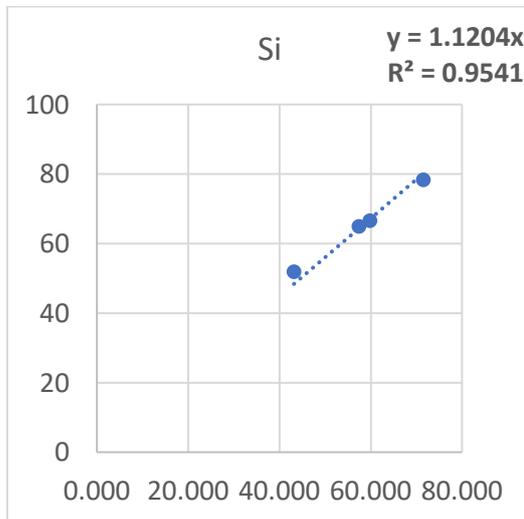
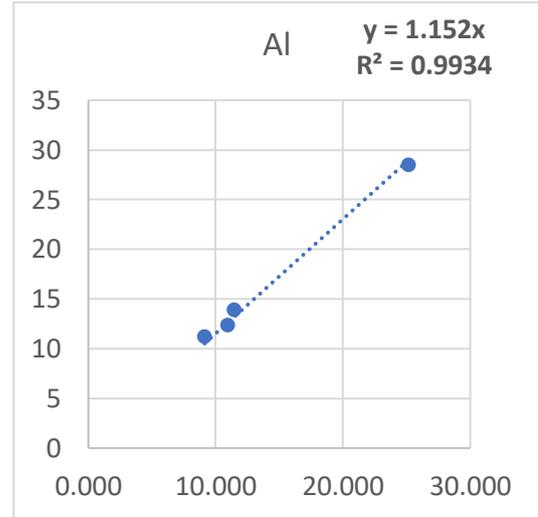
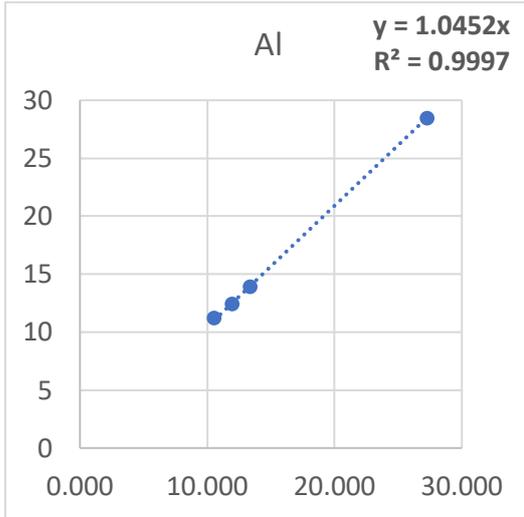


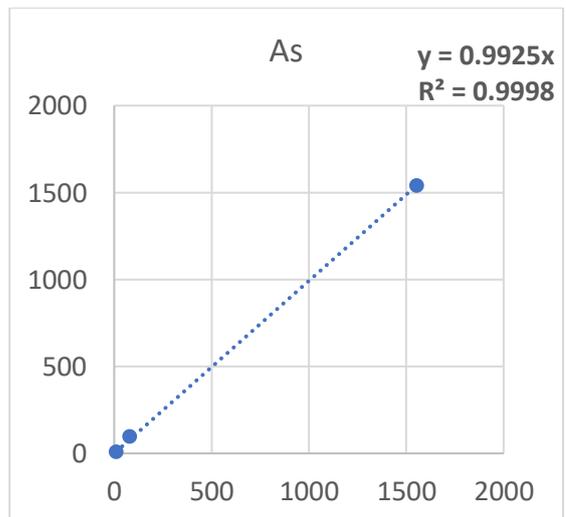
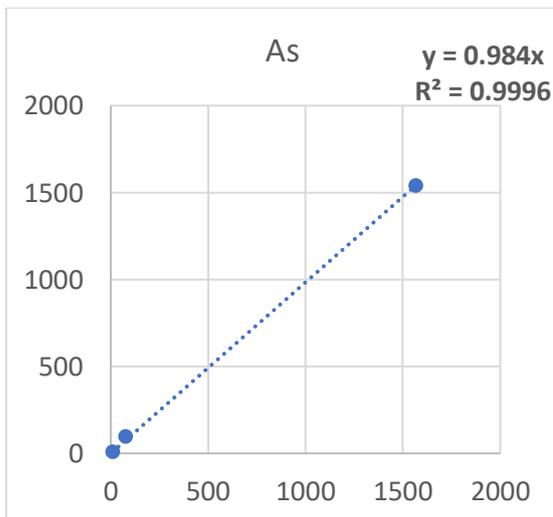
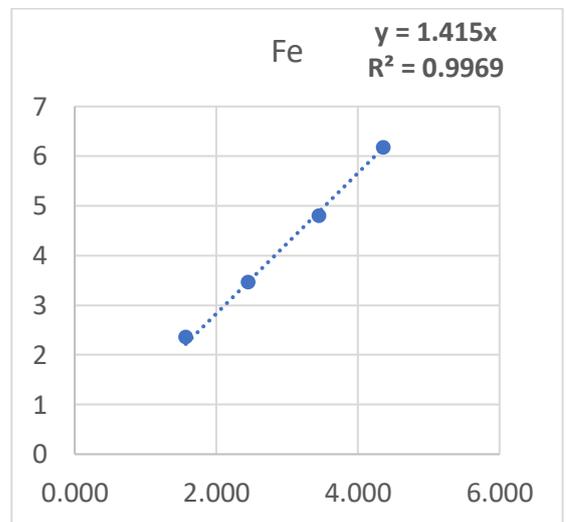
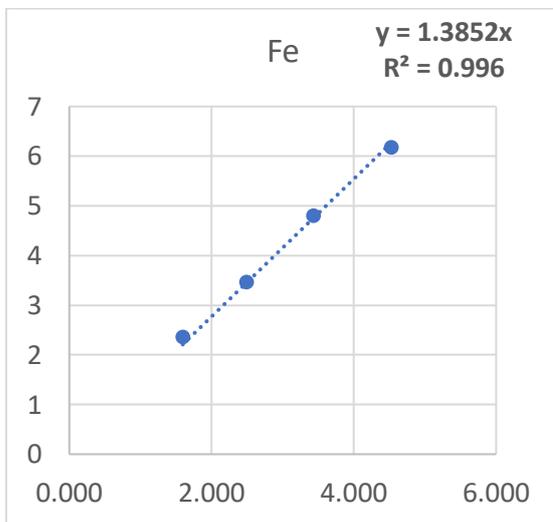
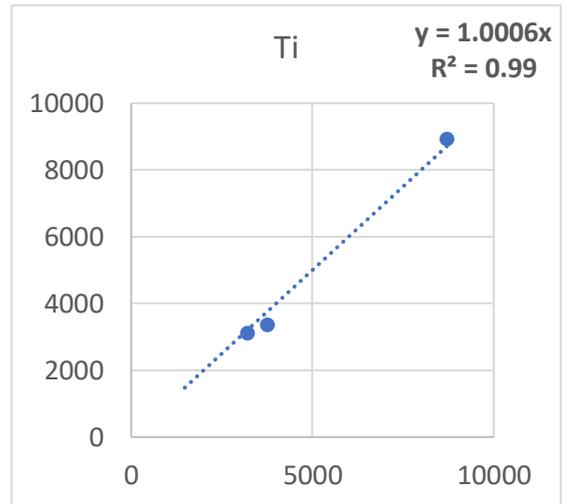
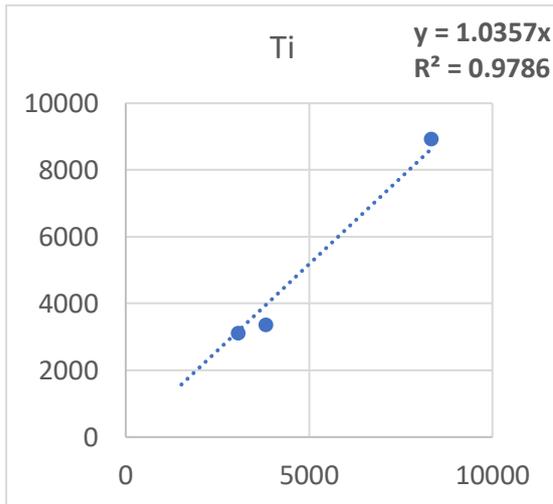
Ca

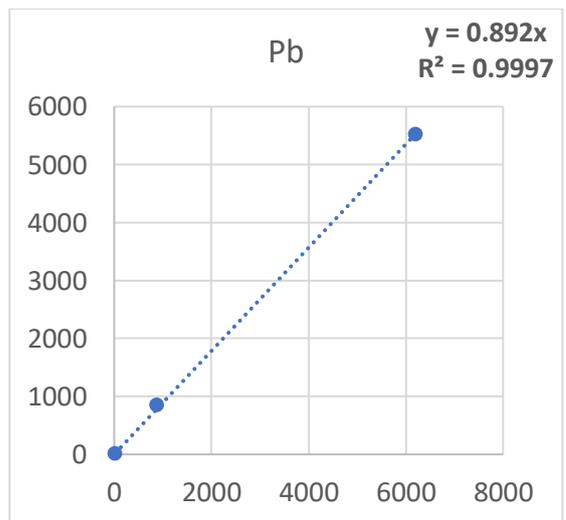
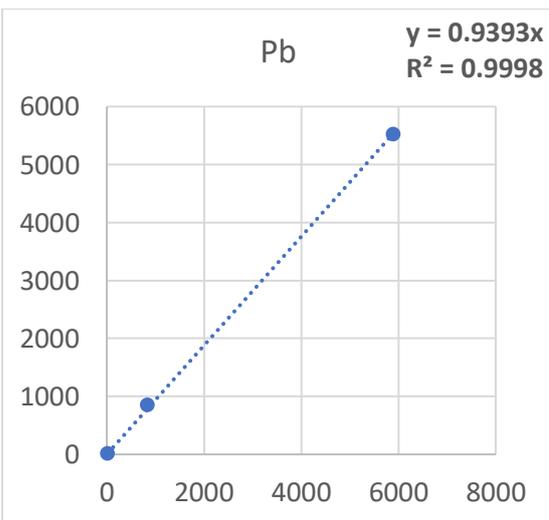
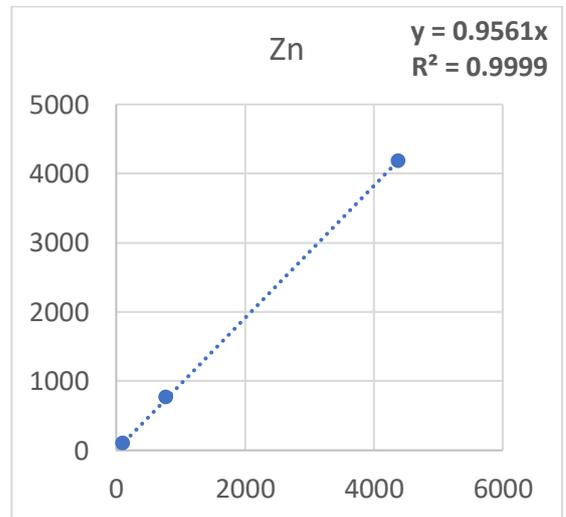
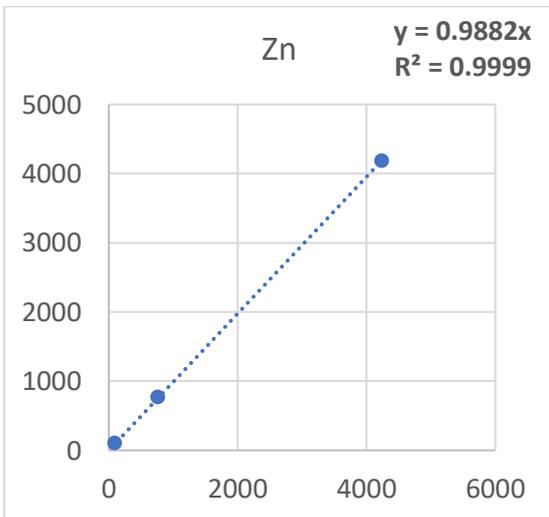
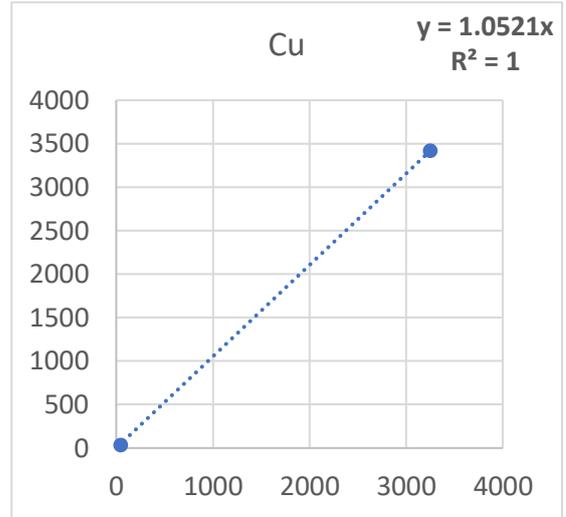
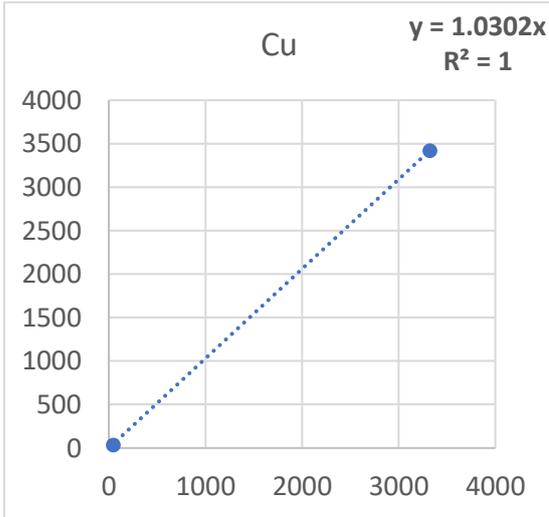


Ca



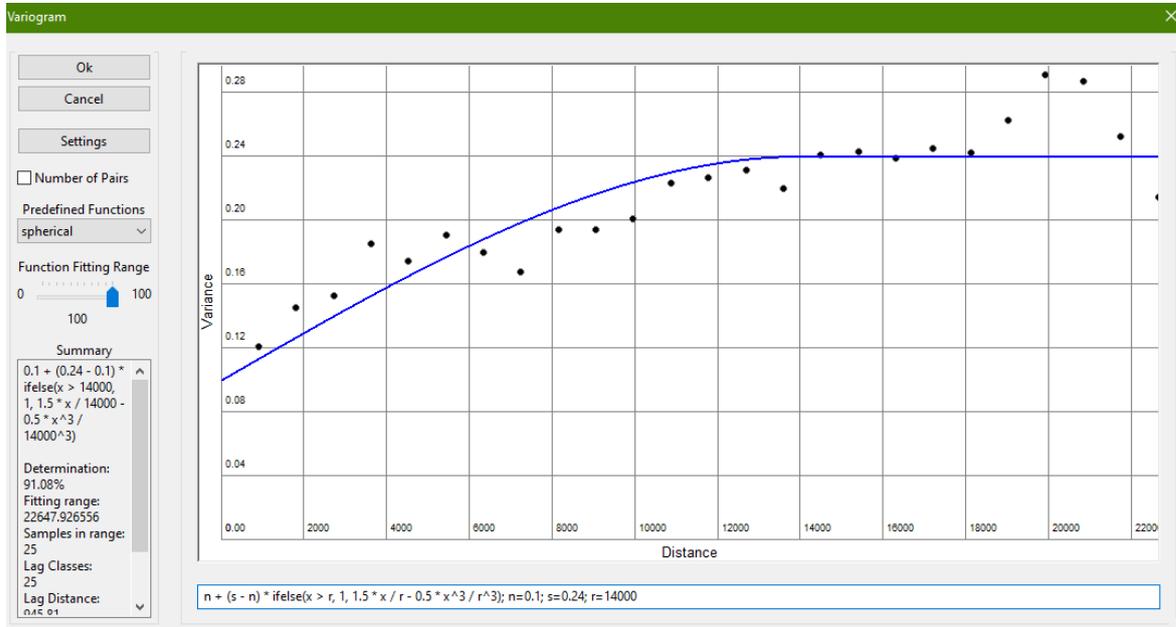




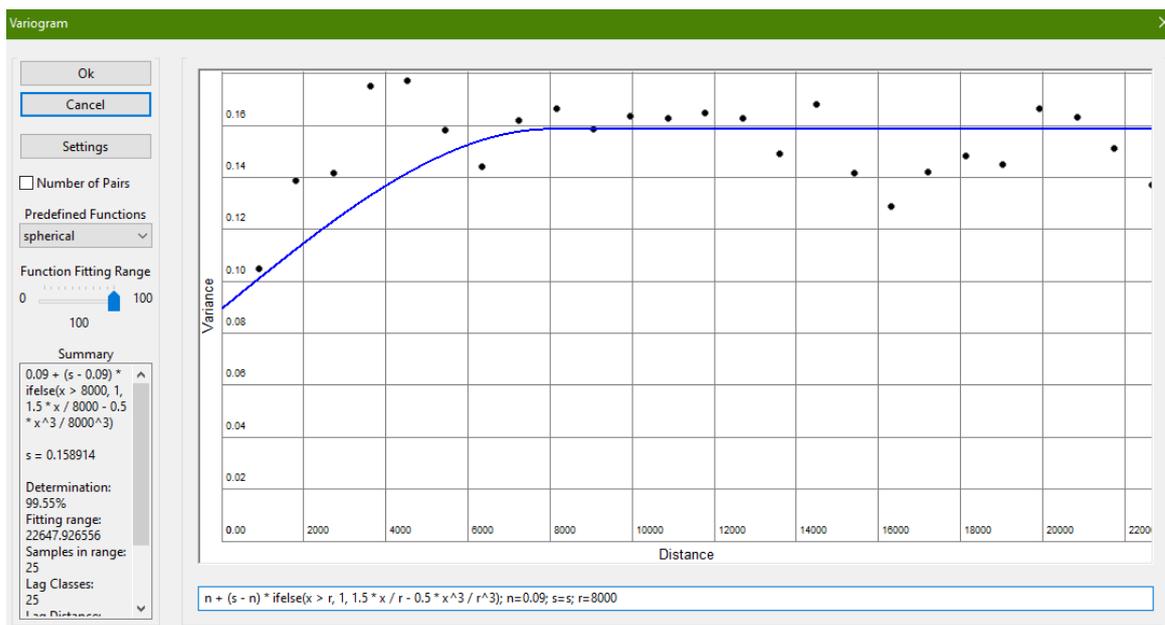


APÊNDICE B – Variogramas dos metais traço (As, Cu, Zn e Pb) para as profundidades 0 a 5 cm, 5 a 20 cm e 20 a 40 cm de solo

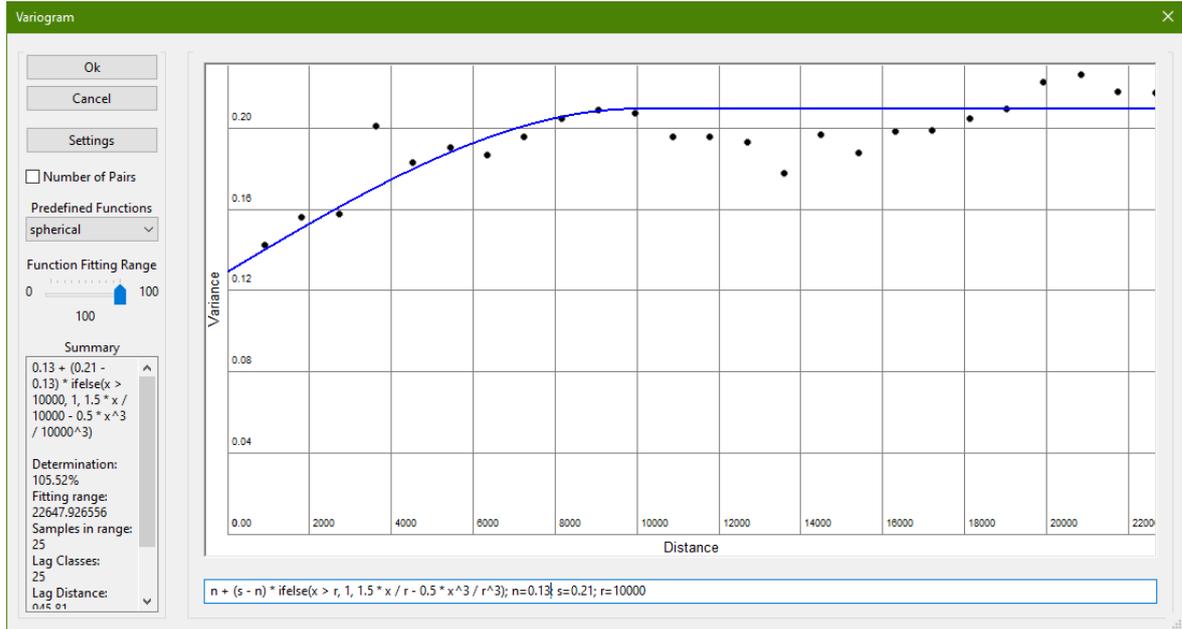
As - 0 a 5 cm



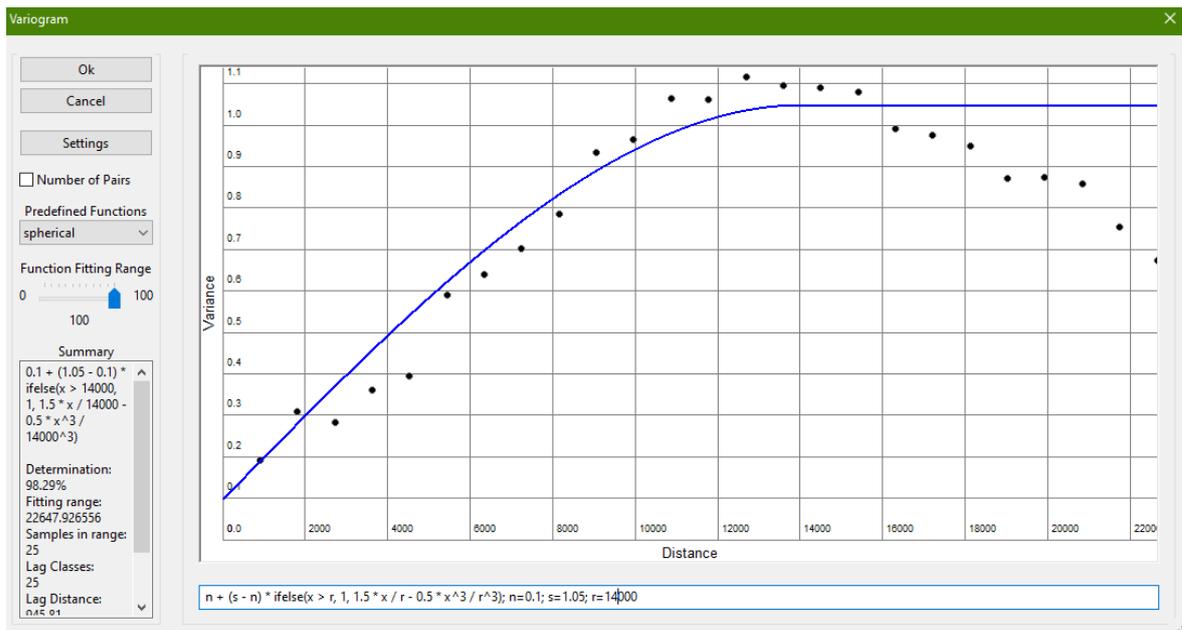
As - 5 a 20 cm



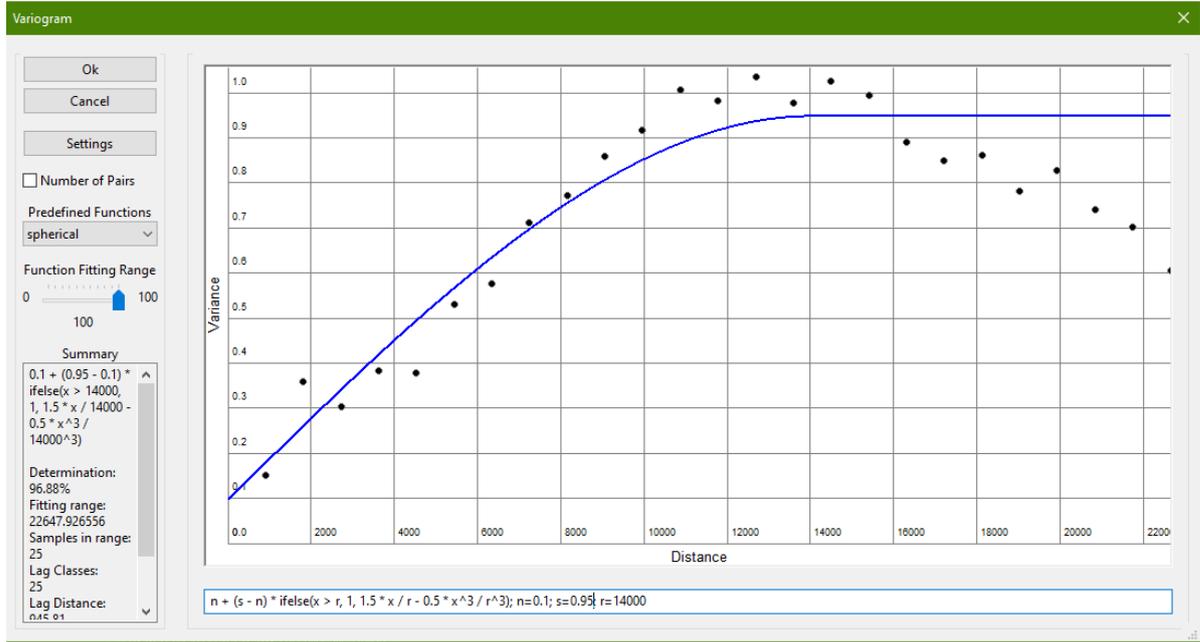
As - 20 a 40 cm



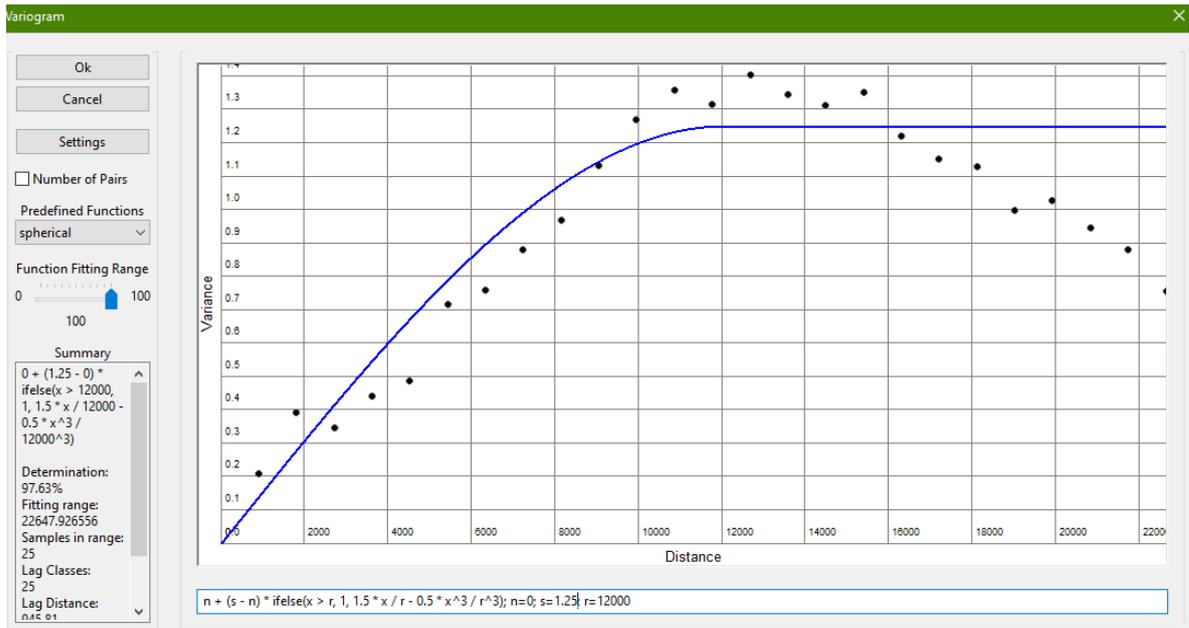
Cu - 0 a 5 cm



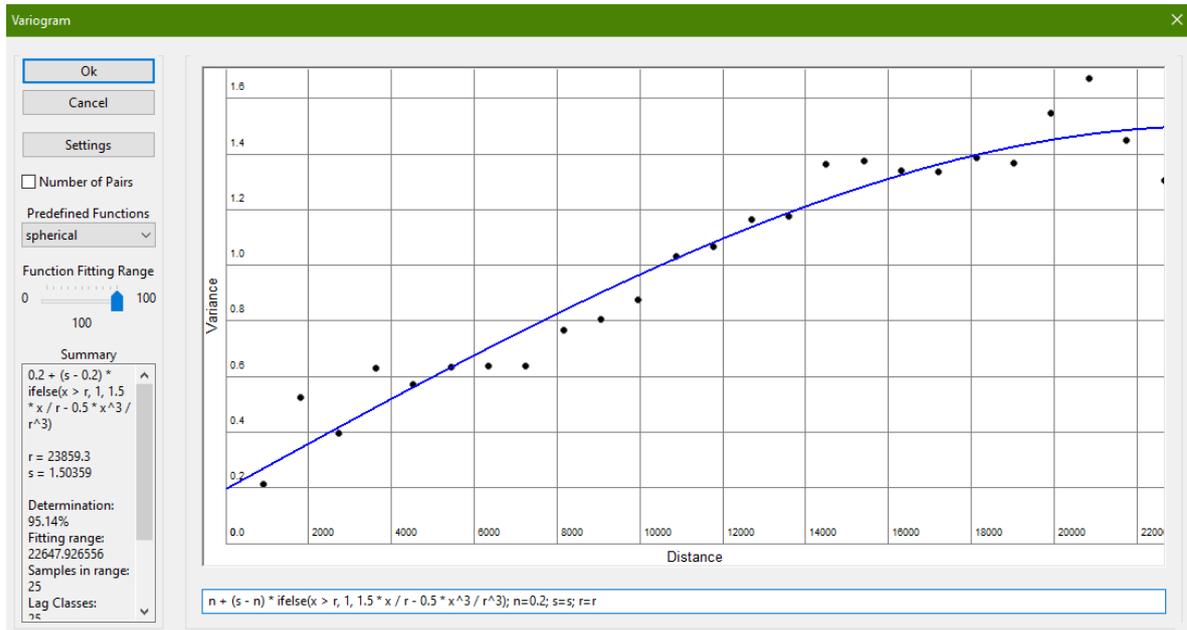
Cu – 5 a 20 cm



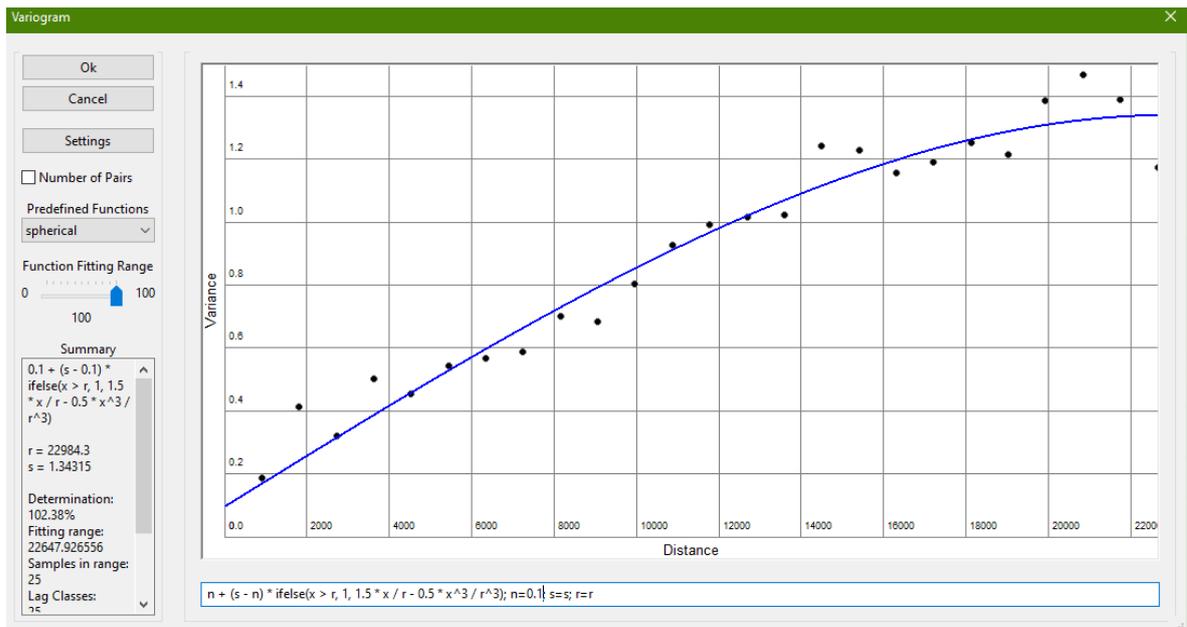
Cu - 20 a 40 cm



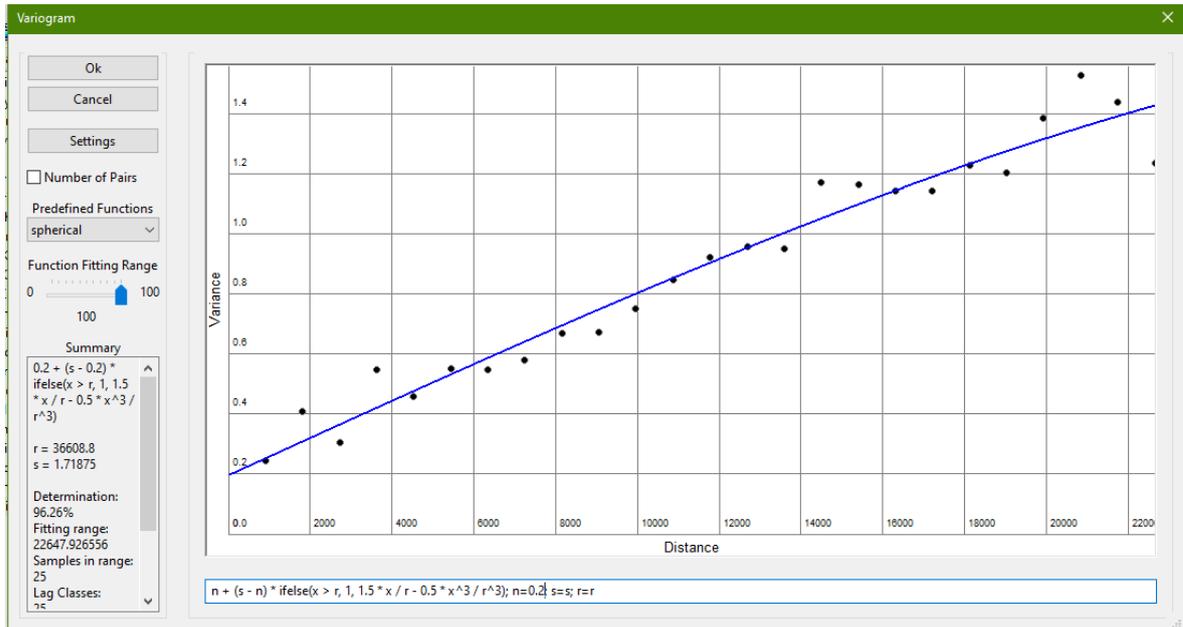
Zn - 0 a 5 cm



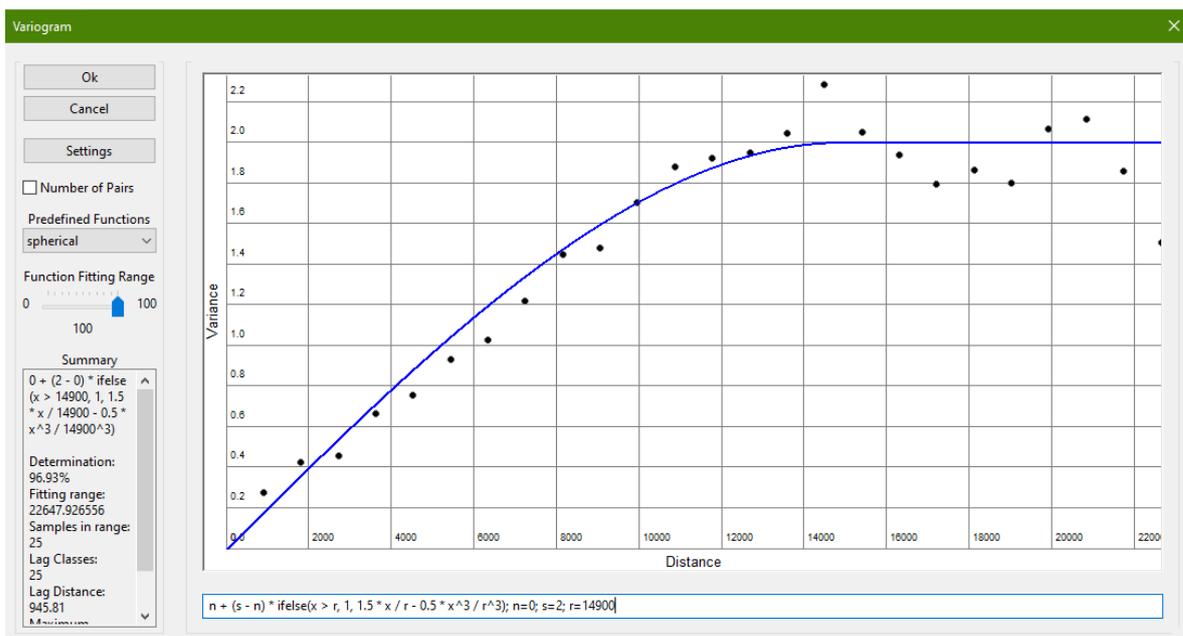
Zn - 5 a 20 cm



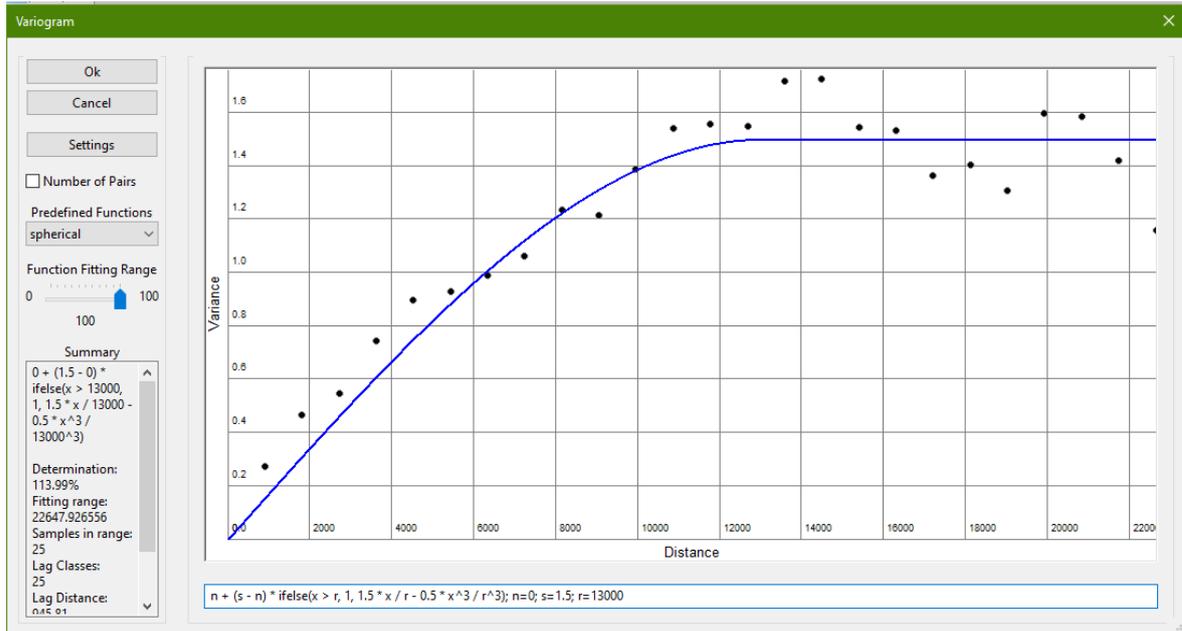
Zn - 20 a 40 cm



Pb - 0 a 5 cm



Pb – 5 a 20 cm



Pb - 20 a 40 cm

