

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

JANAINA DE FATIMA GONZALEZ MUNSTER CICARELLO
WILLIAM HOFFMANN DIB

**MAPEAMENTO GEOESTATÍSTICO DE ELEMENTOS-TRAÇO
EM BAIRRO INDUSTRIAL DA CIDADE DE CURITIBA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2015

JANAINA DE FATIMA GONZALEZ MUNSTER CICARELLO

WILLIAM HOFFMANN DIB

**MAPEAMENTO GEOESTATÍSTICO DE ELEMENTOS-TRAÇO
EM BAIRRO INDUSTRIAL DA CIDADE DE CURITIBA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em Química
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Câmpus Curitiba.

Orientador: Prof (a). Larissa Kummer
Coorientador: Prof (a). Maurici Luzia
Charnevski Del Monego

CURITIBA

2015

CICARELLO, Janaina de F. G. M.; DIB, William H. Mapeamento geoestatístico de elementos-traço em bairro industrial da cidade de Curitiba. 2015. 92 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

RESUMO

O solo é uma camada de matéria orgânica e inorgânica que recobre a superfície da Terra. É proveniente do intemperismo sofrido por sua rocha formadora e possui a função de fornecer nutrientes para o desenvolvimento de plantas, micro-organismos e outros seres vivos, além de servir de suporte para a construção civil, como prédios e rodovias. Portanto, é necessária sua constante manutenção, verificação e controle, para que sua qualidade seja garantida, analisando a ação antropogênica e seu respectivo impacto sobre este. A região da Cidade Industrial de Curitiba (CIC) abriga o maior número de indústrias do município de Curitiba, além de ser um dos seus mais populosos e maiores bairros. Assim, este trabalho apresenta um estudo com análises do solo dessa região, com um levantamento de dados sobre os elementos-traço Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Esses dados foram comparados com os valores limites de intervenção e prevenção existentes para áreas residenciais, conforme a Resolução CONAMA 420/2009. De modo geral, todas as concentrações desses elementos apresentaram-se abaixo dos valores de referência. Apenas uma amostra apresentou um valor acima do limite de prevenção, para o metal Ni. Para complementar a investigação da região, também foram realizados diagnósticos de parâmetros de fertilidade do solo, como análise textural, pH, Ca, Mg, Al e carbono orgânico total (COT). Por fim, realizou-se o mapeamento geoestatístico de todos os elementos-traço e de alguns dos parâmetros (pH, Al, COT, areia, argila). Isso permitiu uma visualização da dispersão desses dados, com uma estimativa de seus comportamentos, correlacionando-os e traçando um diagnóstico do bairro. Os resultados mostraram que a região apresenta uma classificação textural predominantemente argilosa, com um pH de ácido a neutro (típico dos solos brasileiros) e uma quantidade relativamente alta de matéria orgânica. Comparando os teores de elementos-traço, constatou-se que foram obtidas faixas de valores próximas com outros trabalhos realizados tanto no próprio bairro, quanto na cidade de Curitiba.

Palavras chave: solo; elementos-traço; geoestatística; CIC; parâmetros de fertilidade do solo.

CICARELLO, Janaina de F. G. M.; DIB, William H. Geostatistic mapping of trace elements in an industrial district of Curitiba city. 2015. 92 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

ABSTRACT

Soil is a layer of organic and inorganic matter that covers the surface of Earth. It is a result of weathering upon the bedrock and has the function of giving nutrients for plant growth, microorganisms and other living beings. Also, it is important for the foundation of buildings and roads. Therefore, it is necessary to keep a constant maintenance of the soil to guarantee its quality, analyzing anthropogenic actions and their impact on the soil. The district of Cidade Industrial de Curitiba (CIC) has the biggest number of industries in the city of Curitiba, and it is also one of the most populous and largest districts. This paper presents data from soil analysis of that region, with data of the trace elements Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Those values were compared with standards, an intervention and a prevention limit for residential areas, according to the CONAMA 420/2009 legislation. In general, almost all of the concentration values obtained for the trace elements are below the standard values. Only one sample had a higher value than the prevention limit, for Ni. To further investigate the region, other analyses were done to obtain values for soil fertility parameters, like textural analysis, pH, Ca, Mg, Al e total organic carbon (TOC). Lastly, a geostatistic mapping was carried for all trace elements and some soil fertility parameters (pH, Al, TOC, sand, clay). This allowed visualization of the data dispersion and to estimate their behavior, correlating them and making a deeper analysis of the district. The obtained results shows that the region most common textural classification is clay, with an acid to neutral pH (typical for Brazilian soils), and a considerably high amount of organic matter. Comparing the results for trace elements with other published papers, it was found similar ranges for the concentration values, for papers both about CIC district and the city of Curitiba.

Keywords: soil; trace elements; geostatistic; CIC; soil fertility parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama ternário com as porcentagens de areia e argila nas principais classes texturais do solo (IBGE, 2007).	16
Figura 2 - Classificação das leituras de pH em água. Fonte: Camargos, 2005.	18
Figura 3 - Classes de interpretação de fertilidade do solo para a matéria orgânica e para o complexo de troca catiônica. Fonte: Camargos, 2005.	18
Figura 4 - Gráfico contendo os principais parâmetros de um semivariograma experimental, indicando o ponto de corte determinado (KRÜGER, 2005).	30
Figura 5 - Semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados.	32
Figura 6 - Mapa das divisões da regional CIC	35
Figura 7 - Formações geológicas Regional CIC	36
Figura 8 - Mapa contendo os pontos de coleta de amostra na região do bairro CIC, com destaque aos pontos coletados na UTFPR, próximo à Agroquímica BioCarb e à Fundação WHB. O eixo das abcissas apresenta a longitude e o das ordenadas à latitude.	41
Figura 9 - Tempo necessário, de acordo com a temperatura da solução, para a sedimentação da fração de argila nas amostras de solo (EMBRAPA,1997).	43
Figura 10 - Fluxograma das etapas que serão aplicadas na análise geoestatística.	48
Figura 11 - Gráfico do semivariograma para o elemento Ni (I), juntamente com o mapa da estimativa de concentração deste elemento (II), através de regressão-krigagem (RK) (LADO et. al,2008).	60
Figura 12 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Cd.	61
Figura 13 - Variograma experimental para o elemento-traço Cd, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.....	62
Figura 14 - Mapa das estimativas do elemento Cd, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Cd (II).	63
Figura 15 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Pb.	64
Figura 16 - Variograma experimental para o elemento-traço Pb, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.....	65
Figura 17 - Mapa das estimativas do elemento Pb, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Pb (II).	66
Figura 18 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Cu.	67
Figura 19 - Variograma experimental para o elemento-traço Cu, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.....	68
Figura 20 - Mapa das estimativas do elemento Pb, utilizando a krigagem ordinária e o modelo exponencial (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Pb (II).	69
Figura 21 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Cr.....	70
Figura 22 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Ni.	72
Figura 23 - Variograma experimental para o elemento-traço Ni, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.....	73

Figura 24 - Mapa das estimativas do elemento Ni, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Ni (II).....	74
Figura 25 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Zn.	75
Figura 26 - Variograma experimental para o elemento-traço Zn, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.....	76
Figura 27 - Mapa das estimativas do elemento Zn, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Zn (II).....	77
Figura 28 - Mapas geoestatísticos das estimativas de valores de pH em H ₂ O e KCl, da concentração de alumínio e de carbono orgânico total, respectivamente.	78
Figura 29 - Mapas geoestatísticos das estimativas das porcentagens de areia e argila para a região do bairro CIC.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Desdobramento das frações de forma mais detalhada pelo dimensionamento e nomenclatura (IBGE, 2007).....	16
Tabela 2 - Teores de argila, areia e silte das amostras coletadas na região do bairro CIC, juntamente com a classificação textural do solo através do diagrama ternário (IBGE, 2007).	51
Tabela 3 - Dados químicos obtidos de fertilidade do solo.	52
Tabela 4 - Concentração de Cd, Cr e Cu dos pontos coletados, valores de prevenção (VP) e de intervenção residencial (VI), conforme a Resolução CONAMA 420/2009.	55
Tabela 5 - Concentração de Ni, Pb e Zn dos pontos coletados, valores de prevenção (VP) e de intervenção residencial (VI), conforme a Resolução CONAMA 420/2009.	56
Tabela 6 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Cádmiio. .	61
Tabela 7 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM).....	63
Tabela 8 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Chumbo. .	64
Tabela 9 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Pb.	66
Tabela 10 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Cobre....	67
Tabela 11 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Cu.....	68
Tabela 12 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Cromo...	70
Tabela 13 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Níquel. .	71
Tabela 14 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Ni.	73
Tabela 15 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Zinco.....	75
Tabela 16 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Zn.	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1. SOLO	12
2.1.1. Constituintes do solo	13
2.1.2. Perfil do solo.....	14
2.1.3. Classificação dos solos	15
2.1.4. Fertilidade do solo	17
2.2. ELEMENTOS-TRAÇO.....	18
2.2.1. Cobre.....	21
2.2.2. Cádmio.....	22
2.2.3. Chumbo.....	23
2.2.4. Cromo.....	24
2.2.5. Níquel.....	25
2.2.6. Zinco.....	26
2.3. DIFERENTES FONTES DE DEGRADAÇÃO DO SOLO.....	26
2.3.1. Resolução CONAMA 420/2009.....	27
2.4. ANÁLISE GEOESTATÍSTICA	28
2.5. CIDADE INDUSTRIAL DE CURITIBA.....	34
3. OBJETIVO	39
3.1. OBJETIVO GERAL	39
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4. METODOLOGIA	40
4.1. COLETA DAS AMOSTRAS.....	40
4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS	41
4.3. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS.....	42
4.3.1. Análise Granulométrica – Teste da Pipeta	42

4.3.2. Teste de pH em água e cloreto de potássio	44
4.3.3. Capacidade de troca de cátions (CTC) e bases trocáveis: alumínio, cálcio e magnésio.....	44
4.3.4. Determinação da Matéria Orgânica (MO).....	45
4.4. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO.....	46
4.5. ANÁLISE GEOESTATÍSTICA	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	50
5.2. ANÁLISE DOS ELEMENTOS-TRAÇO.....	54
5.3. MAPAS GEOESTATÍSTICOS DA DISPERSÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO... 60	
5.3.1 Cádmiio.....	61
5.3.2. Chumbo.....	64
5.3.3. Cobre.....	67
5.3.4. Cromo.....	69
5.3.5. Níquel.....	71
5.3.5. Zinco.....	74
5.4. ANÁLISE GEOESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS DE FERTILIDADE DO SOLO	77
6. CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS.....	82
ANEXO A – Descrição das amostras coletadas na região bairro CIC, latitude e longitude em UTM e graus.	89
ANEXO A	90
ANEXO B – PARÂMETROS DE ANÁLISE POR ICP OES	91
ANEXO C – Exemplo de boletim de Qualidade do ar, para o principal mês de coleta, julho de 2014.....	92

1. INTRODUÇÃO

O solo é uma camada de matéria orgânica e inorgânica que recobre a superfície da Terra. É proveniente do intemperismo sofrido por sua rocha formadora e possui a função de fornecer nutrientes para o desenvolvimento de plantas, microrganismos e outros seres vivos, além de servir de suporte para a construção civil, como prédios e rodovias.

Chen et al. (2007) declaram que o solo não é apenas um meio para crescimento de plantas ou depósito de materiais indesejáveis, mas também um ambiente que pode transmitir muitos poluentes para a atmosfera, águas subterrâneas e plantas. Uma vez que o solo esteja poluído, os contaminantes serão transferidos para outros compartimentos do meio ambiente, podendo indiretamente ameaçar a saúde humana, pela água ou cadeia alimentar.

Quando há a presença de componentes indesejáveis no solo, existem duas definições geralmente empregadas, os termos “contaminação” e “poluição”. Para Steffen et al. (2011) um ambiente é considerado contaminado por algum elemento quando houver aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais, não comprometendo o ecossistema. Por outro lado, um ambiente é considerado poluído quando as concentrações de um determinado elemento se encontram em níveis que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade.

Este autor acrescenta que o solo é capaz de absorver grandes quantidades de contaminantes sem sofrer grandes transformações. Entretanto, com o passar do tempo, estas transformações são quase sempre irreversíveis e os danos causados ao meio ambiente são de difícil recuperação. Além disso, a grande reatividade dos constituintes do solo torna este ambiente propício à ocorrência de uma série de reações, as quais podem inativar íons (reações de adsorção, complexação ou precipitação) e decompor compostos orgânicos, desdobrando-os em compostos menos tóxicos ou atóxicos aos organismos vivos. Além do mais, muitos compostos orgânicos podem desaparecer no ambiente através de processos como a volatilização (compostos de baixo peso molecular), lixiviação, degradação microbiana e diversas reações químicas.

O termo elemento-traço tem sido preferido em diversas publicações que trata de assuntos relacionados a metal pesado. De acordo com Theodoro (2010), o termo “metal pesado”, mais usualmente referido, muitas vezes vem sendo usado para nomear um grupo de metais e metalóides que são associados à contaminação e potencialidade tóxica ou ecotóxica. Entretanto, o termo metal se refere ao elemento puro, que possui propriedades físicas e químicas bem características, e não dos seus compostos, cujas propriedades físicas, químicas, biológicas e toxicológicas são muitas vezes diferentes.

O desenvolvimento de diversas técnicas, cada vez mais apuradas, permite que, de maneira eficiente, seja realizada a detecção de um número cada vez maior de elementos e em menores concentrações. Os elementos-traço, de modo especial, vêm ganhando destaque nos recentes estudos em solos. Apesar de serem importantes micronutrientes para as plantas e manutenção da vida animal, atividades antropogênicas, como mineração, extração de combustíveis fósseis ou processos industriais, aplicação de agrotóxicos e pesticidas, geração de efluentes municipais, cinzas de queima de carvão, descarte de produtos comerciais, resíduos sólidos, aplicação de esterco de origem animal com aditivos para sua alimentação tem alterado significativamente os ciclos biogeoquímicos dos elementos-traço aumentando sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, a possibilidade de contaminação para o ser humano e meio ambiente. (DRISCOLL et al., 1994).

Trabalhos vêm sendo realizados, em diversos locais, para a verificação e monitoramento de solos de mineração (LORENZO et al., 2011), solos de região de transição rural-urbana (CHEN et al., 2007); em alguns também são desenvolvidos trabalhos juntamente com a geoestatística para a previsão e estimativa de como está o gradiente de distribuição das possíveis contaminações por metais em várias partes do mundo (FINZGAR et al., 2013; LV, et al., 2014; NEZHAD et al., 2014; QUEIROZ, 2003).

Destaca-se o trabalho desenvolvido por Lado et al. (2008), onde a geoestatística é utilizada para modelar a distribuição de oito elementos-traço em 26 países europeus. Os autores estimaram as concentrações através de regressão-krigagem (RK), semelhante ao que foi empregado para a Região do Bairro CIC.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. SOLO

O solo é o meio natural para o desenvolvimento das plantas terrestres, tal como se formou, ou modificado pelo ser humano e o próprio ambiente. Este componente superficial é pertencente à costa terrestre, que está sob constante ação de agentes externos e internos que causam modificações naturais complexas. Diversos fenômenos afetam consideravelmente a configuração da superfície da Terra, tais como: flutuações de nível, tremores de terra, dobras e fraturas, vulcanismo e ações metamórficas com eles relacionadas, variação na profundidade, desagregação e transporte provocados pelo ar, água ou gelos. Assim, através destes intemperismos físicos e químicos, os produtos da desintegração da “rocha mãe”, são arrastados e redistribuídos e novas porções da litosfera ficam ao alcance dos agentes atmosféricos. Concomitantemente, os sedimentos acumulados ficam sujeitos a novas alterações, que pode seguir novo ciclo de desagregação, transporte e depósito (COSTA, 2004).

Brady (1989) relata que a humanidade é dependente do solo e até pode ser determinado o padrão de vida da população pela qualidade de seus solos, e pelos tipos e espécies de plantas e animais que neles se desenvolvem. Todavia, todas as civilizações dispuseram de bons solos como as suas principais fontes naturais de produção. Com o desenvolvimento tecnológico, os solos também passaram a desempenhar as mais diversas funções: em ambientes urbanos são alicerces de casas e fábricas, já em zonas rurais são utilizados para plantações. Entretanto, para ambos os setores, são também vistos como depósito de rejeitos domésticos, industriais e esgotos assépticos. Mesmo atualmente, com a crescente preocupação ambiental, muito ainda há de ser feito para ser dado o devido apreço, em termos de exploração em longo prazo.

Para Brady (1989), o solo pode ser definido como resultado de forças tanto destrutivas quanto sintetizadoras que uma porção superficial bioquimicamente é decomposta, o chamado rególito. Essa denominação é dada para materiais não consolidados sobre rochas subjacentes, podendo ser material desintegrado dessa

rocha ou ter sido transportado por ação do vento, da água ou do gelo e depositado sobre o leito rochoso ou acima de outro material subjacente. Segundo o referido autor, intemperismo e decomposição microbiana de resíduos orgânicos são exemplos de processo destrutivo, ao passo que a formação de novos minerais, tais como argilas diversas e o desenvolvimento de formas características de camadas, são de natureza sintetizadora.

2.1.1. Constituintes do solo

O solo é constituído principalmente por matéria mineral sólida, a qual, até profundidade variável, está associada à matéria orgânica. Também contém proporções variáveis de água com substâncias dissolvidas (solução do solo) e ar (atmosfera do solo). Portanto, o solo é uma mistura de materiais sólidos, líquidos e gasosos de um sistema anisotrópico. A matéria mineral sólida pode ter, em proporções variáveis, fragmentos de rochas, minerais primários e secundários. Estes são resultantes da alteração dos primários, designados por minerais da argila, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, carbonatos de cálcio e magnésio, etc. Os espaços intersticiais entre as partículas e agregados de partículas são ocupados por água e ar, cuja forma caracteriza a estrutura do solo (COSTA, 2004).

A matéria orgânica do solo é definida como todo material orgânico de origem biológica, vivo ou morto que se encontra no solo (tamanho inferior a 2 mm). Nesta definição, exclui-se o material orgânico não decomposto sobre a superfície do solo. Portanto, este conceito leva em conta os aspectos relacionados com a natureza da matéria orgânica, juntamente com aspectos operacionais dos métodos de amostragem e de preparo de amostra. É um componente que contribui de maneira significativa para o balanço de cargas do solo, principalmente pela alta quantidade de sítios com carga negativa, além de ser predominantemente de natureza ácida (MELO; ALLEONI, 2009).

Brady (1989) divide a matéria orgânica em dois grupos gerais: (a) tecido original e seus equivalentes parcialmente decompostos e (b) humos. O primeiro item inclui as raízes não decompostas e as copas dos vegetais superiores. O segundo é composto pelos produtos considerados mais resistentes, quer os sintetizados pelos

microrganismos, quer os modificados dos tecidos originais das plantas, sendo coletivamente chamados húmus. Este material geralmente apresenta-se com coloração preta ou marrom e é de natureza coloidal.

Quimicamente, a fração mineral do solo é composta de oxigênio, silício, alumínio e ferro. Os óxidos formados por estes elementos constituem o peso seco da fração inorgânica, em que 50 a 75% é óxido de silício. Os óxidos de cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio, fósforo, manganês, enxofre, cloro e outros elementos são 10% do peso seco da fração mineral do solo, com exceção de solos ricos em carbonato de cálcio (COSTA, 2004).

2.1.2. Perfil do solo

O solo apresenta camadas em faixas horizontais, que vão se modificando de acordo com a profundidade. Estas seções são denominadas de horizontes. A seção vertical do solo (perfil) é aquela utilizada nas pesquisas e classificação. A diferenciação dos horizontes ocorre por ação do clima, organismos e ação do tempo sobre a rocha formadora. Esta rocha oferece os constituintes minerais do perfil; a vegetação se instala e origina a matéria orgânica. Estes componentes misturam-se migrando os produtos resultantes, conduzindo a diferenciação dos horizontes (COSTA, 2004).

O limite superior do solo é a atmosfera, nas laterais são os contatos com corpos d'água superficiais, gelo, rochas, áreas com coberturas de materiais detríticos inconsolidados, aterros ou com terrenos sob espelhos d'água permanentes. É difícil definir-lhe um limite inferior. Em geral, o solo passa gradualmente no seu limite inferior, em profundidade, para rocha dura ou materiais saprolíticos ou sedimentos que não apresentam sinais da influência de atividade biológica. Com o predomínio de propriedades relacionadas ao substrato rochoso ou material de origem não consolidado, tais como, decréscimo nítido de constituintes orgânicos, decréscimo da alteração de decomposição dos minerais, isto indica a chegada ao material subjacente, o "não solo" (EMBRAPA, 2006).

2.1.3. Classificação dos solos

Inúmeras combinações possíveis podem ocorrer de forma a caracterizar as propriedades do solo, mesmo sem considerar a influência humana, como a natureza do clima, organismos do solo, características da rocha formadora e formas de relevo. Estas diversificações oferecem uma enorme variedade de condições para a flora e a fauna presentes, portanto, para a ordenação e sistematização de conhecimentos, torna-se necessário a classificação dos solos (COSTA, 2004).

Uma importante propriedade para auxiliar na classificação dos solos é a textura de solo, que diz respeito ao tamanho das partículas minerais. Como o tamanho das partículas de um solo mineral não está sujeito a mudanças rápidas, a textura é considerada uma propriedade básica. Esta propriedade é separada de acordo com o tamanho em grupos denominados frações granulométricas (BRADY, 1989).

De acordo com o Manual Técnico de Pedologia (IBGE, 2007), os termos granulometria ou composição granulométrica são empregados quando se faz referência ao conjunto de todas as frações ou partículas do solo, incluindo desde as mais finas de natureza coloidal (argilas), até as mais grosseiras (calhaus e cascalhos). O termo textura, mencionado anteriormente, é empregado especificamente para a composição granulométrica da terra fina do solo (fração menor que 2 mm de diâmetro).

Em trabalhos mais detalhados costuma-se necessitar de determinações granulométricas de forma mais detalhada, separando-se mais, algumas das frações, conforme especificado na Tabela 1.

Uma vez que os solos são compostos por partículas que variam consideravelmente quanto ao tamanho e à forma, são empregados nomes de classes texturais de solo, divididos em três grandes grupos: areias, francos e argilas. O diagrama da Figura 1 apresenta os possíveis agrupamentos de acordo com as taxas texturais, com os conteúdos de areia, silte e argila, estimados em campo ou determinados com análises de laboratório, onde são caracterizadas então as seguintes classes de textura: areia, silte, argila, areia-franca, franco, franco-argiloarenosa, franco-argilosa, franco-arenosa, argiloarenosa, muito argilosa, argilossiltosa, franco-argilossiltosa e franco-siltosa.

Tabela 1 - Desdobramento das frações de forma mais detalhada pelo dimensionamento e nomenclatura.

Fração	Diâmetro (mm)
Argila	< 0,002
Silte	0,002 < 0,05
Areia muito fina	0,05 < 0,1
Areia fina	0,1 < 0,25
Areia média	0,25 < 0,5
Areia grossa	0,5 < 1
Areia muito grossa	1 < 2

Fonte: IBGE (2007).

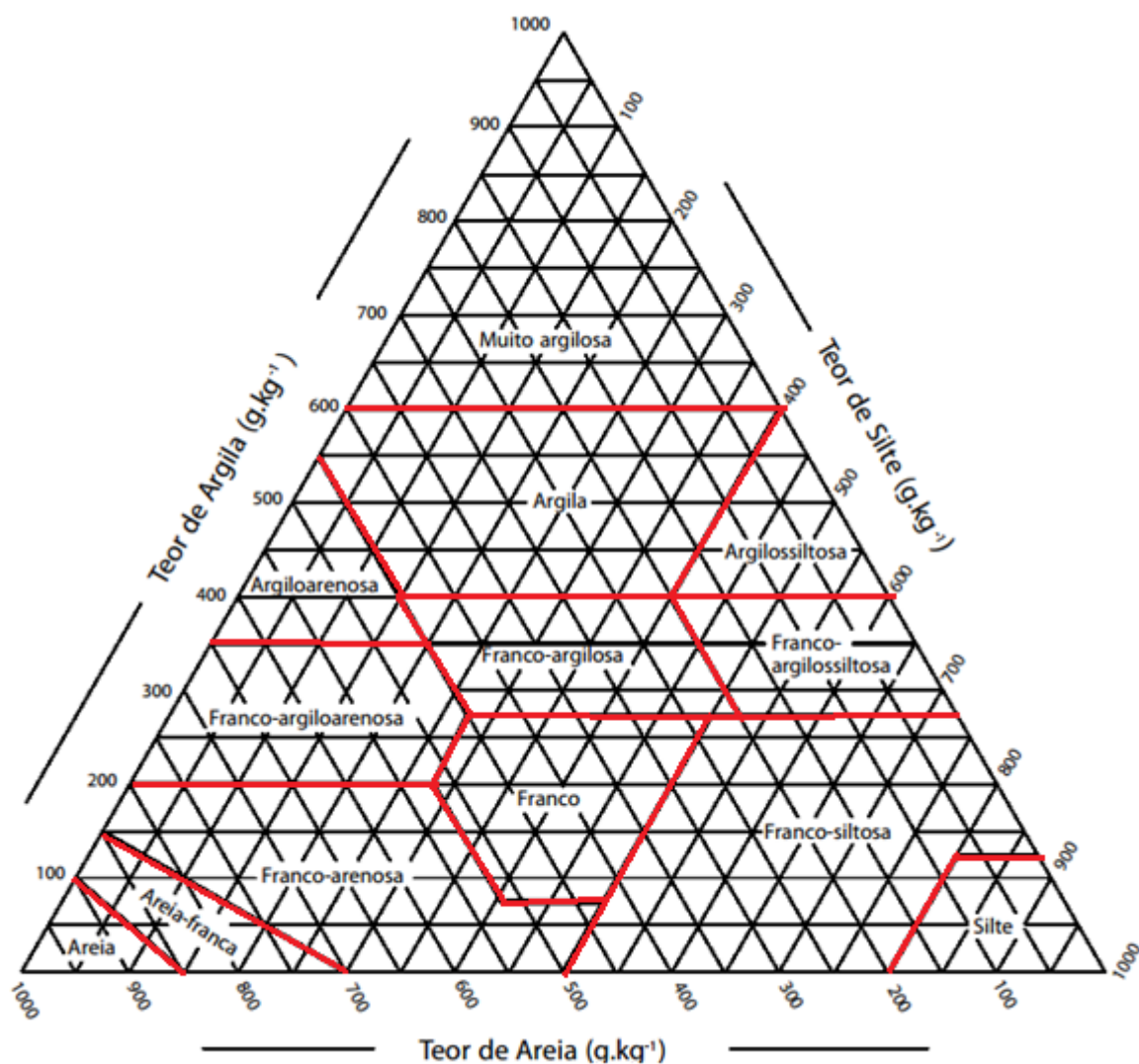


Figura 1 - Diagrama ternário com as porcentagens de areia e argila nas principais classes texturais do solo

Fonte: IBGE (2007).

Brady (1989) descreve que para usar o diagrama da Figura 1, primeiramente localiza-se a porcentagem de areia, projetando-a em direção o centro do diagrama. Procede-se de maneira análoga para a porcentagem de silte ou argila, de modo que o ponto em que suas projeções se cruzarem identifica o nome da classe a qual pertence.

2.1.4. Fertilidade do solo

Segundo Costa (2007), um solo fértil é aquele que tem a capacidade de suprir às plantas nutrientes essenciais nas quantidades e proporções adequadas para seu desenvolvimento, visando obter altas produtividades ou produção estável. A fertilidade do solo e a eficiência dos adubos minerais e orgânicos são influenciadas por reações de equilíbrio inorgânicas e por processos metabólicos de microrganismos do solo.

Existem alguns fatores que influenciam a fertilidade do solo. Dentre eles, destacam-se: o pH, que fornece o grau de acidez ou alcalinidade de um extrato aquoso do solo, sendo um indicativo das condições gerais de fertilidade do solo (CAMARGOS, 2005); a matéria orgânica, que exerce múltiplos efeitos sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, melhorando o nível de fertilidade e conseqüentemente a produtividade das culturas; a acidez trocável, que refere-se aos íons H^+ e Al^{3+} adsorvidos e de forma trocável às cargas negativas dos colóides, sendo um tipo de acidez prejudicial às plantas cultivadas de uma maneira geral (COSTA, 2007).

As Figuras 2 e 3 apresentam alguns valores de referência e de classificação tanto para pH em água quanto para os demais parâmetros de fertilidade do solo, respectivamente.

pH em água			
Classificação*		Classificação**	
< 5	acidez elevada	< 5,0	muito baixo
5,0 a 5,9	acidez média	5,0 a 5,5	baixo
6,0 a 6,9	acidez fraca	5,6 a 6,0	médio
7,0	neutro	> 6,0	alto
7,1 a 7,8	alcalinidade fraca		
> 7,8	alcalinidade elevada		

Figura 2 - Classificação das leituras de pH em água.

Fonte: Camargos (2005).

Característica	Unidade	Classificação				
		Muito baixo	Baixo	Médio	Bom	Muito bom
Matéria orgânica (M.O)	dag.kg ⁻¹	≤ 0,70	0,71-2,00	2,01-4,00	4,01-7,00	> 7,00
Cálcio trocável (Ca ⁺²) ²	cmol _c dm ⁻³	≤ 0,40	0,41-1,20	1,21-2,40	2,41-4,00	> 4,00
Magnésio trocável (Mg ⁺²)	cmol _c dm ⁻³	≤ 0,15	0,16-0,45	0,46-0,90	0,91-1,50	> 1,50
Acidez trocável (Al ⁺³)	cmol _c dm ⁻³	≤ 0,20	0,21-0,50	0,51-1,00	1,01-2,00 ³	> 2,00 ³

¹Método Walkley & Black;

²Método KCl 1mol/L;

³A interpretação destas classes deve ser alta e muito alta em lugar de bom e muito bom

Figura 3 - Classes de interpretação de fertilidade do solo para a matéria orgânica e para o complexo de troca catiônica.

Fonte: Camargos (2005).

2.2. ELEMENTOS-TRAÇO

O termo elemento-traço tem sido usado para definir metais catiônicos e oxiânicos presentes em baixas concentrações (usualmente < 1 g kg⁻¹) em solos e plantas, muito embora Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Titânio (Ti), os quais ocorrem em maiores concentrações na litosfera, também sejam definidos como elementos-traço (FREIRE, 2011).

O termo metal pesado refere-se a metais quimicamente reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los. A expressão metal pesado, descrito por Freire (2012), é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos, ou seja, do meio ambiente. Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades para microrganismos, plantas e animais. Todavia, em concentrações elevadas, tornam-se

perigosos, principalmente quando introduzidos na cadeia alimentar, acumulando-se em plantas, animais e seres humanos.

Vale ressaltar que o termo metal pesado, apesar da popularidade, vem sendo gradativamente substituído pela expressão “metal potencialmente tóxico”.

De acordo com Art (1998), os elementos-traço, como cobre, o cádmio, a prata, o arsênio, o cromo e o mercúrio, que são tóxicos a concentrações relativamente baixas, persistem no ambiente e podem se acumular em níveis que interrompem o crescimento das plantas e interferem na vida animal. Os detritos de atividades mineradoras e industriais e o lodo de esgoto são fontes de concentração de metais pesados potencialmente prejudiciais. O Quadro 1 apresenta um resumo de onde podem ser encontrados os metais tratados no trabalho e os seus principais efeitos.

Quadro 1 - Ocorrência e efeitos causados pelos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Elemento	Fontes	Efeitos
Cádmio	Despejo industrial, resíduo de mineração, processos de revestimento de metal, encanamento.	Substitui o zinco bioquimicamente, causa pressão alta e problemas renais, destrói tecidos testiculares e células vermelhas do sangue, toxicidade para a biota aquática.
Cromo	Processos de revestimento de metal, aditivo para torres resfriamento (cromato), normalmente encontrado como Cr (VI) em água poluída.	Elemento traço essencial (fator de tolerância a glucose), possivelmente carcinogênico como Cr (VI).
Cobre	Processos de revestimento de metal, Despejos domésticos e industriais, mineração e lixiviação de mineração.	Essencial elemento-traço, não tão tóxico para animais, toxicidade para plantas e animais em níveis moderados.
Chumbo	Indústria, mineração, encanamento, carvão, gasolina.	Toxicidade (anemia, doenças renais, sistema nervoso), destruição da vida selvagem.
Zinco	Despejo industrial, Processos de revestimento de metal, encanamento.	Elemento essencial nas muitas metaloenzimas, ajuda a curar feridas, toxicidade para plantas em níveis elevados, componente principal de lodo de esgoto, limita a disposição de lodo na terra.

Fonte: Sparks (2002).

Segundo Kabata-Pendias (2001), os elementos-traço são constituintes químicos negligenciáveis dos solos quantitativamente, mas são essenciais como micronutrientes para plantas. As primeiras publicações sobre elementos-traço foram dedicadas para problemas sobre a nutrição de plantas. Posteriormente, foi reconhecido que o comportamento de elementos-traço no solo varia amplamente, tanto para o elemento quanto para o solo, e que essas diferenças devem ser melhor compreendidas para a predição e gerenciamento da situação dos elementos-traço em solos. Mesmo que alguns elementos-traço sejam, sobretudo, herdados das rochas formadoras, a sua distribuição nos perfis dos solos e sua divisão entre os componentes do solo refletem em vários processos pedogenéticos, assim como impactos causados por fatores externos (práticas agrícolas, poluição).

A associação dos elementos-traço com a fase particular do solo e com seus componentes é fundamental para a definição do comportamento desses elementos. A sua composição em solos é relativamente bem estabelecida, ainda que existam algumas discrepâncias nos resultados analíticos, especialmente quando se trata de quantidades muito pequenas. O conhecimento sobre o comportamento e as reações desses componentes individualmente com os elementos-traço, mesmo que fundamental, não deve ser relacionado diretamente com as propriedades do solo de modo geral, e é necessário um grande cuidado ao usar diversos modelos teóricos para prever o comportamento dos elementos-traço em solos (KABATA-PENDIAS, 2001).

Melo e Alleoni (2009) afirmam que os principais parâmetros que controlam os processos de absorção, sorção e dessorção de elementos-traço são apresentados da seguinte forma:

- Valores de pH e pE (potencial de redução);
- Fração granulométrica fina (<0,02 mm);
- Matéria orgânica;
- Óxidos e hidróxidos, principalmente de ferro, manganês e alumínio;
- Micro-organismos.

Em destaque, a textura do solo é um fator importante no controle da disponibilidade de metais às plantas. As partículas mais finas têm concentrações

mais altas de elementos-traço, graças a maior área de superfície específica e maior quantidade de cargas negativas na superfície. O aumento do teor de metais com a diminuição do diâmetro das frações do solo indica que o comportamento dos metais é governada por processos de adsorção. Assim, os minerais silicatados da fração argila, a matéria orgânica e os óxidos de Fe e Mn retêm (adsorvem) mais os elementos-traço (MELO; ALLEONI, 2009).

Para a detecção e quantificação dos elementos-traço, pode-se utilizar a técnica de espectroscopia de emissão usando Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Este é um método rápido, sensível e conveniente para a determinação de elementos em solução. Todas as matrizes, incluindo águas subterrâneas, amostras aquosas, resíduos sólidos, solos, lodos, sedimentos, dentre outros, necessitam de procedimentos de digestão das amostras antes de realizar as análises. A determinação de 70 elementos pode ser realizada com o ICP OES em concentrações inferiores a 1 mg.L^{-1} . Os limites de detecção e sensibilidade dos metais variam de acordo com a matriz e o modelo do instrumento utilizado. A técnica de ICP OES é aplicada na determinação de um grande número de elementos na faixa de micrograma por litro (ppb). A precisão e exatidão dos resultados obtidos utilizando este método são suficientes para a execução da maioria dos trabalhos analíticos. (CSUROS, 2002).

Uma descrição de cada metal (Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, Zn) que será analisado no presente trabalho será feita, a seguir.

2.2.1. Cobre

Segundo Kabata-Pendias (2001), o cobre (Cu) na crosta terrestre é mais abundante em rochas máficas e intermediárias e tem uma tendência a ser excluído de rochas carbonáticas. O Cu forma-se em diversos minerais, onde os minerais primários são sulfetos simples e complexos. Esses minerais são bastante solúveis em processos de intemperismo e liberam os íons Cu, especialmente em ambientes ácidos. Dessa forma, o cobre é considerado o metal pesado de mais fácil mobilidade em processos hipergênicos. Entretanto, o cobre é um cátion-traço bastante versátil e em solos e materiais de deposição apresenta uma grande habilidade de interagir

quimicamente com minerais e componentes orgânicos do solo. Mesmo solúveis, e assim móveis e disponíveis, as formas de cobre no solo são de grande importância na prática agrícola, de modo que a composição de cobre em solos fornece informações básicas para estudos geoquímicos.

A contaminação do solo por compostos de cobre resulta da utilização de fertilizantes, *sprays* e resíduos da agricultura ou urbanos, assim como de emissões industriais. Algum surgimento local ou incidental de cobre em solos também pode ser devido à corrosão de ligas de cobre, proveniente de materiais de construção (fios elétricos, tubulações). A maior parte da poluição apresenta-se na forma de halos, nos quais a concentração de cobre na superfície do solo decresce com a distância, o que é verificado especialmente com a direção do vento. Pontos em que ocorre poluição industrial têm um impacto ambiental local, mas também contribuem para a poluição global, através da atmosfera (KABATA-PENDIAS, 2001).

Segundo Alloway (1995), a disposição de resíduos com grandes quantidades de Cu, incluindo lodos de esgoto, esterco suíno e de aves, dentre outras fontes, deve ser avaliada devido aos efeitos do Cu no ciclo do nitrogênio. Esse efeito indireto do Cu deve ser também levado em consideração para a regulamentação dos despejos de resíduos contendo Cu no solo.

2.2.2. Cádmio

De acordo com Kabata-Pendias (2001), há uma crescente preocupação ambiental sobre o cádmio ser um dos metais com maior potencial ecotóxico, e que exibe grandes efeitos adversos na atividade biológica do solo, metabolismo das plantas e à saúde dos seres humanos, além do reino animal. A abundância do Cd em rochas magmáticas e sedimentares não excede a faixa de 0,3 ppm, e esse metal é propenso a estar concentrado em depósitos argilosos ou de xisto. O cádmio é fortemente relacionado ao zinco (Zn) em sua geoquímica, mas parece apresentar uma afinidade mais forte com o enxofre do que com o Zn, além de apresentar uma maior mobilidade que o Zn em ambientes ácidos.

Durante processos de intemperismo, o Cd entra em solução e, mesmo sendo encontrado geralmente como Cd^{2+} , ele também aparece na forma de diversos

íons complexos (CdCl^+ , CdOH^+ , CdCl_3^-). Os fatores mais importantes que controlam a mobilidade do íon de Cd são o pH e o potencial de oxidação. Sob condições de forte oxidação, o cádmio tem a tendência de formar minerais (CdO , CdCO_3), podendo se acumular em depósitos biolíticos e de fosfato. O principal fator que determina a quantidade de Cd no solo é a composição química da rocha mãe. (KABATA-PENDIAS, 2001).

Em Latossolos e Cambissolos cultivados com cana-de-açúcar que receberam fertilizantes fosfatados durante 25 anos, os teores de Cd aumentaram em relação ao solo mantido sob condições naturais (RAMALHO et al., 1999).

De acordo com Alloway (1995), o Cd não possui nenhuma função biológica, sendo altamente tóxico para plantas e animais. As concentrações de Cd normalmente encontradas no meio ambiente não causam toxicidade aguda. O maior perigo para a saúde humana proveniente do Cd é a sua acumulação crônica nos rins, onde pode causar disfunções neste órgão se as concentrações ultrapassarem 200 mg kg^{-1} . Suas principais fontes de emissão atmosférica são da produção de ferro e aço. A alta volatilidade do Cd quando aquecido a temperaturas acima de 400°C é responsável pela quantidade de Cd gerado destas fontes.

2.2.3. Chumbo

Conforme descrito por Kabata-Pendias (2001), a abundância do chumbo (Pb) na crosta terrestre indica uma tendência desse metal em se concentrar em séries ácidas de rochas magmáticas e sedimentos argilosos. Durante o intemperismo, sulfetos de chumbo oxidam-se até atingirem a capacidade de formar carbonatos e serem incorporados em minerais de argila, em óxidos de ferro e manganês e na matéria orgânica. As características geoquímicas do Pb^{2+} lembram alguns metais do grupo dos alcalino-terrosos; assim, o Pb tem a habilidade de substituir K, Ba, Sr e até mesmo Ca, tanto em minerais como em sítios de sorção.

O solo é um grande absorvedor de Pb de origem antropogênica, em que suas principais fontes de emissão são atividades de mineração e fundição, lodos de esgoto provenientes da agricultura (especialmente advindos de pesticidas) e do escapamento de veículos. Aerossóis de Pb emitidos tanto dos escapamentos

veiculares quanto de indústrias para a atmosfera podem ser carregados por grandes distâncias. Entretanto, muitos países reduziram o teor de Pb na gasolina ou aboliram sua utilização por completo (ALLOWAY, 1995).

Araújo et al. (2002) estudaram a ordem de seletividade, por meio dos parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich dos metais Pb, Cu, Zn, Cd e Ni no horizonte superficial das principais classes de solos brasileiros. Os autores verificaram que Pb e Cu foram os que apresentaram maior adsorção.

2.2.4. Cromo

Segundo Alloway (1995), o Cr é o sétimo elemento mais abundante da Terra, sendo encontrado em rochas ígneas. Rochas máficas e ultramáficas são as mais ricas em conteúdo de Cr, podendo conter até 3400 mg kg^{-1} . A sua única forma que se apresenta explorável comercialmente é como cromita, que também está associada com rochas máficas e ultramáficas. Para solos mais argilosos, costuma-se encontrar uma quantidade acima da média deste elemento-traço.

O Cr^{6+} solúvel em solos é tóxico para plantas e animais. Alguns compostos contendo Cr^{3+} causam efeitos danosos na atividade bioquímica dos solos. Há uma alteração na sensibilidade das enzimas, especialmente para a dehidrogenase. A quantidade desse metal na superfície dos solos deve-se ao aumento da poluição de diversas fontes, especialmente efluentes industriais (galvanoplastia, curtume, manufatura de couro) e lodos de esgoto. Assim, a variabilidade nos estados de oxidação do cromo em solos é uma grande preocupação ambiental. O cromo adicionado a solos geralmente encontra-se na sua camada superior mais fina (KABATA-PENDIAS, 2001).

A grande quantidade de Cr que é liberada na atmosfera por atividade humana é proveniente de indústrias metalúrgicas na forma de partículas, como por exemplo, de fornos elétricos. A produção de ferrocromo, juntamente com a de tijolos refratários e a combustão de carvão apontam como as indústrias que mais emitem Cr (ALLOWAY, 1995).

Um estudo a respeito das indústrias de curtume e carboníferas trata da possibilidade de oxidação do Cr^{3+} para sua forma mais solúvel e tóxica, o Cr^{6+} . O

Cr^{3+} é considerado um elemento-traço essencial, participante do metabolismo da glicose e dos lipídeos em mamíferos. Na forma de Cr^{6+} , é um elemento tóxico. Os fatores envolvidos na metagênese e carcinogênese, induzida pelo Cr^{6+} , são complexos e sua genotoxicidade inclui aberrações cromossômicas, sendo que o principal mecanismo de sua carcinogenicidade são quebras nas cadeias de DNA pela redução intracelular do Cr^{6+} a Cr^{3+} , que leva à formação de espécies reativas de oxigênio (BIANCHIN, 2012).

2.2.5. Níquel

De acordo Kabata-Pendias (2001), o níquel (Ni) encontra-se na natureza especialmente em rochas ultramáficas, tendo sua concentração diminuída com o aumento da acidez das rochas. Geoquimicamente, o Ni é siderofílico e tem a tendência de unir-se ao ferro metálico. Em rochas terrestres, o níquel é encontrado principalmente em sulfetos (millerita) e arsenetos (nicolita), geralmente substituindo o ferro. O Ni também é associado a carbonatos, fosfatos e silicatos. Esse metal é facilmente movido durante o intemperismo, precipitando juntamente com óxidos de ferro e manganês. É relativamente estável em soluções aquosas e capaz de migrar longas distâncias.

A maior fonte antropogênica de Ni é a queima de combustíveis e óleos residuais. Geralmente, óleos contêm mais Ni do que o carvão e, assim como Pb, Zn e Cu, existem evidências de que existem gradientes de concentração de Ni no solo e em vegetações próximas de rodovias. A combustão de carvão é também relevante na emissão de Ni, juntamente com atividades de mineração fundição. Por fim, o Ni está presente em muitos produtos de limpeza, como sabões, detergentes em pó e alvejantes, podendo surgir como resultado de efluentes (ALLOWAY, 1995).

2.2.6. Zinco

A média do conteúdo total de Zn na litosfera é de aproximadamente 80 mg kg⁻¹. As fontes mais abundantes de Zn são os minerais de Zn na forma de ZnS, como a esfalerita, assim como presente em minerais como ZnO, ZnSO₄, Zn₂SiO₄. Este elemento-traço apresenta-se distribuído uniformemente em rochas magmáticas, e seu conteúdo total também é muito dependente da composição da rocha mãe. (ALLOWAY, 1995).

Alloway (1995) afirma que a queima de combustíveis fósseis e de carvão, assim como o processo de fundição de metais não-ferrosos, são as maiores fontes de contribuição para a poluição da atmosfera por Zn. Deve-se lembrar, entretanto, que algumas fontes naturais também podem contribuir para a poluição de Zn, como a erosão eólica. Além disso, lodos de esgoto costumam ter uma quantidade considerável deste metal. O Zn presente desta maneira está associado com sólidos suspensos e é particionado no lodo durante o tratamento. O resíduo siderúrgico proveniente da concentração de lama de altos-fornos siderúrgicos apresenta elevados teores de Zn (FAVARIN; MARINI, 2000).

Entretanto, outros metais pesados são normalmente encontrados nesse resíduo siderúrgico, dentre eles, o Pb e o Cd. Os efeitos da aplicação desse resíduo siderúrgico como fonte de Zn para plantas de arroz e a toxidez devida ao Cd e Pb no resíduo, foram estudados em experimentos de casa de vegetação por Andrade et al. (2008).

2.3. DIFERENTES FONTES DE DEGRADAÇÃO DO SOLO

De acordo com Araújo (2012), a degradação da terra envolve a redução dos potenciais recursos renováveis, através de uma combinação de processos agindo sobre ela. Essa redução pode ser por processos naturais, como o ressecamento do clima atmosférico, processos naturais de erosão, além de processos de formação do solo ou invasão de plantas e animais nocivos. Além disso, ações antrópicas também podem afetar direta ou indiretamente a qualidade da terra. O autor também afirma

que a degradação do solo é consideravelmente séria, por tratar-se de um processo que não é facilmente reversível. Isso se deve ao fato de que os processos de formação e regeneração dos solos são bastante lentos.

Quanto à deterioração química, Araújo (2012) destaca especialmente a perda de nutrientes do solo, como fósforo e potássio, além da matéria orgânica. Em parte, os nutrientes perdem-se através da erosão, mas podendo também ser esgotados pelas próprias culturas. A acidificação é outro fator que contribui para a deterioração do solo, ocorrendo com a aplicação excessiva de fertilizantes ácidos. A poluição de diversas origens (derramamento de óleo, acumulação de lixo, etc.) tem a capacidade de reduzir o potencial agrícola das terras.

O Quadro 2 apresenta diversas fontes e seus potenciais poluentes que afetam o escoamento superficial urbano.

Quadro 2 - Fontes de poluentes do escoamento superficial urbano

Fonte	Potenciais poluentes
Erosão	Sedimentos e nutrientes do solo, matéria orgânica e outros poluentes adsorvidos
Deposição atmosférica	Hidrocarbonetos emitidos por automóveis, poeira, hidrocarbonetos aromáticos, metais e outros produtos químicos liberados pelas atividades industriais e comerciais
Materiais de construção	Metais provenientes do esmerilhamento de pedras, calhas e telhas, canos galvanizados e placas metálicas, tintas e madeiras
Produtos manufaturados	Metais pesados, alifáticos halogenados, éster ftalato, outros voláteis e pesticidas e fenóis provenientes de usos industrial, agrícola e outros
Plantas e animais	Resíduos de plantas e excrementos de animais
Conexões de águas não-pluviais	Descargas acidentais ou deliberadas de esgoto sanitário, e águas residuais industriais para os sistemas de drenagem pluvial

Fonte: Araújo (2012).

2.3.1. Resolução CONAMA 420/2009

De acordo com Ministério do Meio Ambiente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do

Meio Ambiente-SISNAMA, instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90.

A CONAMA 420/2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Esta resolução determina Valores Orientadores, que são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea. Ela disponibiliza a lista de valores orientadores para diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, incluindo os elementos-traço em estudo. Os valores Orientadores são chamados de Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI).

O VP é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais (filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos; meio básico de sustentação da vida, entre outros).

O VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

A Resolução 420/2009 ainda divide os solos em 4 classes de qualidade dos solos, segundo a concentração de substâncias químicas. A Classe 1 refere-se a solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ (ainda não estabelecido para o Estado do PR); Classe 2 são solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP; Classe 3 é definida por solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI; e Classe 4 são solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

2.4. ANÁLISE GEOESTATÍSTICA

As abordagens que têm sido utilizadas para a análise de dados ambientais não têm sido verdadeiramente esclarecedoras dos reais impactos. Os motivos vinculam-se com os elevados custos das campanhas de monitoramento, baixo

volume de dados, conhecimento mínimo sobre o ambiente ou sobre a variável a ser amostrada, tempo despendido para a execução de todas as análises necessárias etc (MONEGO et al., 2010).

Portanto, a modelagem geoestatística vem como uma alternativa para a resolução destas dificuldades apresentadas e tem sido utilizada com sucesso para a análise e caracterização da variabilidade espacial de propriedades do solo (SABY et al., 2006; WEI et al., 2007).

A teoria geoestatística é constituída por um conjunto de ferramentas e métodos estatísticos que foram desenvolvidos inicialmente por Georges Matheron, na França, por volta de 1960. O princípio básico da teoria geoestatística reside na Teoria das Variáveis Regionalizadas, a partir de estudos desenvolvidos por Daniel G. Krige, que consideraram, pela primeira vez, a dependência espacial entre as observações (MONEGO et al., 2010).

Uma variável regionalizada é caracterizada pelo aspecto de ser estruturada e aleatória. O aspecto estruturado refere-se ao fato de que variáveis próximas tendem a ter valores mais semelhantes que as mais afastadas. O aspecto aleatório deve-se à impossibilidade de se conhecer o valor exato da variável numa determinada localização espacial. Uma área em estudo constituída por várias observações consiste num conjunto de variáveis aleatórias correlacionadas entre si e a geoestatística permite efetuar essa análise estatística assumindo diversos graus de estacionariedade (pressupostos). Um destes pressupostos é a hipótese da estacionariedade relativa ao variograma. Este pressuposto assume que a correlação entre quaisquer duas variáveis aleatórias é apenas função da distância entre elas, que é quantificada através do semivariograma (MONEGO et al., 2010).

A equação 1 abaixo representa o cálculo do estimador do semivariograma mais utilizado até o momento, que é dado por (MATHERON, 1965):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2 \cdot N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

onde $\gamma(h)$ é o valor da semivariância para a distância h ; $Z(x_i) - Z(x_i + h)$ é a diferença entre pares de medidas distanciadas de h entre si; e $N(h)$ é o número de pares de medidas. Através deste estimador, é possível pressupor que a variável em análise possui distribuição aproximadamente normal, não sendo compatível para

dados que contenham valores discrepantes. (CRESSIE, 1993; LOPHAVEN et al., 2002).

Para a realização do estudo geoestatístico, há três aspectos que devem ser considerados: semivariograma verdadeiro, semivariograma experimental e semivariograma teórico (CHILÈS; PIERRE, 1999; KITANIDIS, 1997).

O semivariograma verdadeiro representa a situação real do fenômeno em estudo, que é impossível de ser conhecida. O semivariograma experimental é uma representação gráfica aplicada a um conjunto de dados, que dá a indicação a cerca da distribuição espacial destes dados. O semivariograma teórico, por fim, é o modelo matemático que melhor traduz o comportamento do experimental.

Primeiramente, constrói-se o semivariograma experimental que, além da distância das medidas, é necessário levar em consideração o comportamento da direção, podendo ser isotrópico (omnidirecional) ou anisotrópico. No caso do comportamento isotrópico, o ponto estudado segue comportamento semelhante em todas as direções. Quando há influência de um caráter externo e apresenta comportamento específico, em uma dada direção, é chamado anisotrópico.

A Figura 4 representa um semivariograma experimental ajustado (KRÜGER, 2005). O ajuste do semivariograma experimental a um modelo matemático é realizado geralmente pelo método dos mínimos quadrados, um método para ajustes de curva.

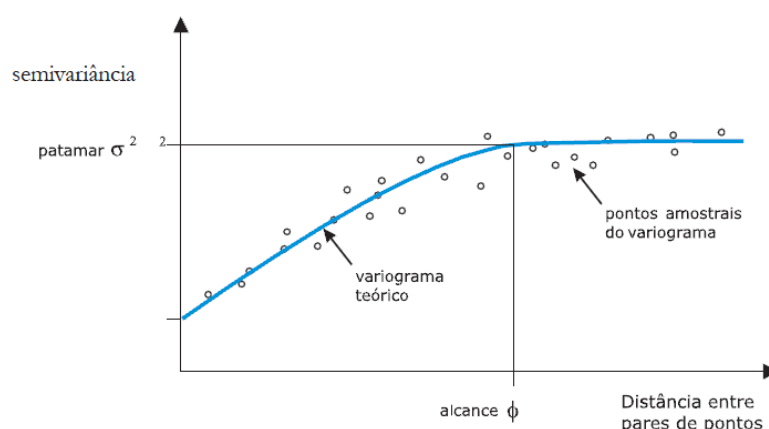


Figura 4 - Gráfico contendo os principais parâmetros de um semivariograma experimental, indicando o ponto de corte determinado
Fonte: Krüger (2005).

Os parâmetros observados na Figura 4 são característicos de um semivariograma. Sendo σ^2 o alcance ou distância limite, que corresponde à distância

a partir da qual o valor da semivariância se torna aproximadamente constante com o aumento da distância entre as observações. O patamar (ou *sill*) é o valor da semivariância, que corresponde à máxima variação do semivariograma experimental. O valor que intercepta o eixo y da Figura 4 implica um valor de semivariância não nulo para observações infinitamente próximas, designado por efeito pepita ou efeito *nugget* (C_0).

O alcance da Figura anteriormente representada é o ponto de corte, também chamado número de “*lags*”, que determina até onde será calculado o semivariograma experimental. Esse ponto é visivelmente escolhido de acordo com o comportamento da curva, indicando até que distância há uma correlação entre as amostras analisadas. Após esse ponto, os dados apresentam comportamento mais aleatório, visivelmente identificado pelo comportamento “espigado”.

Após isso, é escolhido um modelo matemático que é necessário para o ajuste do semivariograma teórico. Existem três modelos principais, o modelo esférico, o modelo exponencial e o modelo gaussiano, representados respectivamente nas equações 2, 3 e 4.

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{|h|}{a} \right) - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{|h|}{a} \right)^3 \right]; 0 \leq h < a; C_0 + C_1, h \geq a \quad (2)$$

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - \exp \left(-\frac{3 \cdot |h|}{a} \right) \right]; h \geq 0 \quad (3)$$

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - \exp \left(-3 \cdot \left(\frac{|h|}{a} \right)^2 \right) \right]; h \geq 0 \quad (4)$$

Nestes modelos, o valor da semivariância aumenta à medida que a distância entre as medidas aumenta, convergindo para um valor designado por patamar, visto na Figura 4. Cada modelo matemático apresenta uma curva com comportamento levemente distinguível, a Figura 5, na sequência, demonstra de maneira genérica o comportamento de cada modelo.

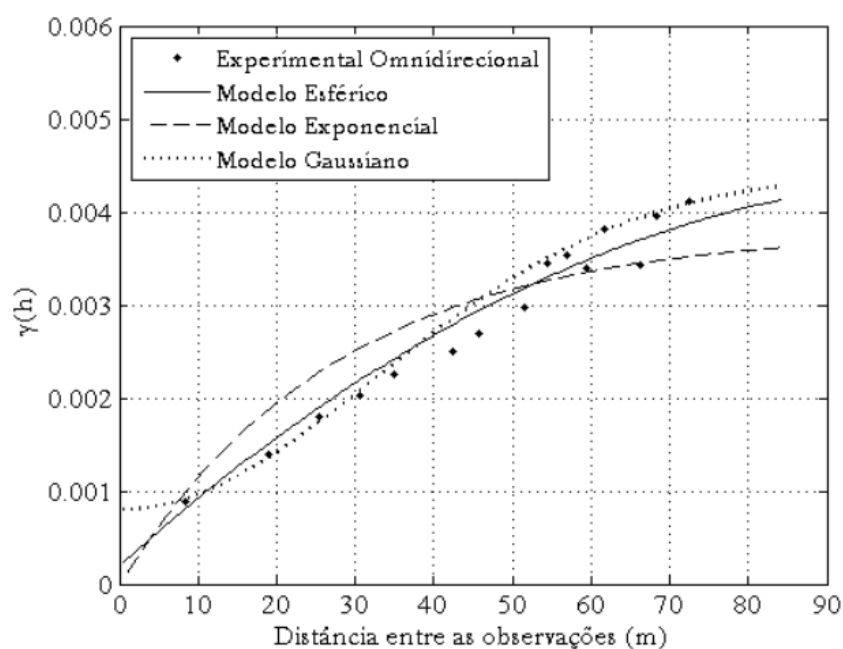


Figura 5 - Semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados
Fonte: MONEGO et al. (2010).

O passo seguinte consiste em avaliar e comparar o desempenho das estimativas obtidos por krigagem, utilizando os modelos de semivariograma ajustados. Para esta técnica, aplica-se a validação cruzada, que permite esta avaliação e comparação. Para isso, cada uma das observações reais é temporariamente retirada do conjunto de dados e o seu valor é estimado. Se os valores reais, comparados com os estimados, apresentarem uma pequena diferença, há o indício de adequação do modelo matemático.

Na análise estatística dos erros entre o valor real e o estimado, são habitualmente calculados os seguintes indicadores estatísticos, através das respectivas equações: erro médio (EM) (5), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) (6), raiz quadrada da variância de krigagem média (RVKM) (7), erro estandardizado médio (ESM) (8) e raiz quadrada do erro estandardizado quadrático médio (RESQM) (9).

$$EM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)] \quad (5)$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)]^2} \quad (6)$$

$$RVKM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma^2(x_i)} \quad (7)$$

$$ESM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)}{\sigma^2(x_i)} \right] \quad (8)$$

$$RESQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)}{\sigma^2(x_i)} \right]^2} \quad (9)$$

$\hat{Z}(x_i)$: é o valor estimado;

$Z(x_i)$: valor observado na posição x_i ;

N : número de observações estimadas;

$\sigma^2(x_i)$: variância da estimativa para o ponto (x_i) ;

Por fim, utiliza-se o modelo escolhido para estimar os valores dos locais não amostrados.

O processo de krigagem é um método de interpolação que utiliza a medida de correlação espacial entre as observações, fornecida pelo modelo do semivariograma para determinar os pesos ao usar na estimação linear dos pontos desconhecidos do espaço de amostragem (CLARK; HARPER, 2000).

A krigagem a ser testada no projeto inicialmente será a ordinária, pois é a mais usual e é linear, dada por combinações lineares de um conjunto de observações vizinhas as localizações que se pretende estimar. Também apresenta a característica matemática de não-enviesamento porque procura que a média dos erros de estimação seja igual à zero. Considerada a melhor por minimizar a variância dos erros de estimação.

O sistema de equações da krigagem usado para a determinação da estimativa $\hat{Z}(x_0)$ é expresso na forma matricial, dado pela equação (10), abaixo (KITANIDIS, 1997).

$$K \cdot X = M \quad (10)$$

onde K é a matriz de semivariância entre às observações, matriz M , vizinhas as localizações que se pretende estimar. X é a matriz coluna das incógnitas formada pelos pesos e o parâmetro de Lagrange para a condição de não enviesamento. Para o cálculo das semivariâncias, utiliza-se o modelo do semivariograma escolhido.

No presente trabalho, foram realizadas análises geoestatísticas dos dados através do software livre R em todas as etapas deste diagnóstico. De acordo com Krüger (2005), o R é uma linguagem e ambiente computacional para cálculos

estatísticos e elaboração de gráficos. Faz parte do projeto de softwares livres conhecidos como GNU. Este programa proporciona uma grande variedade de recursos de estatísticos e gráficos.

No presente estudo, foi utilizada uma extensão do software R desenvolvida especialmente para análises geoestatísticas e previsões espaciais, chamada “geoR”. Esta extensão foi desenvolvida no Departamento de Matemática e Estatística da Universidade de Lancaster, Reino Unido e tem recebido contribuições do Prof. Paulo Justiniano Ribeiro Jr., do Departamento de Estatística da UFPR (RIBEIRO JR.; DIGGLE, 2001).

2.5. CIDADE INDUSTRIAL DE CURITIBA

De acordo com o Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba (IPPUC, 2014), a Regional CIC localiza-se na porção oeste do município, fazendo divisa com os municípios Campo Largo e Araucária. A área total da Regional é de 6.003 hectares, o que corresponde a 13,81% do território de Curitiba. Ela é composta por quatro bairros: CIC, Augusta, São Miguel e Riviera. O CIC é o maior dos bairros, correspondendo a 68% da extensão territorial da Regional. Este bairro apresenta uma densidade populacional igual a 39,08 hab/ha, com cerca de 159.820 habitantes em 2010.

A concepção de uma área de uso predominantemente industrial e sua efetivação em Curitiba se deu em 1973, quando a área escolhida foi declarada como de utilidade pública para fins de desapropriação, bem como foi formulada a proposta de implantação do que passou a ser denominada Cidade Industrial de Curitiba (CIC). Em 1975, ocorreram alterações no zoneamento, definindo a Cidade Industrial como local destinado essencialmente ao uso industrial; com isso, foram criados artifícios impeditivos para novas instalações em outras áreas da cidade (MOURA; FIRKOWSKI, 2009).

MAPA DA DIVISÃO TERRITORIAL DOS BAIRROS DA REGIONAL



Figura 6 - Mapa das divisões da regional CIC
Fonte: IPPUC (2014).

Das características hidrográficas, compõem a Regional CIC a Bacia do Rio Barigui, abrangendo 65,8% da sua área territorial, a Bacia do Rio Passaúna, abrangendo outros 33,8%, por fim, a Bacia do Rio Iguaçu compreende menos de 1% da regional (IPPUC, 2014).

Ela possui três formações geológicas (Figura 7): sedimentos inconsolidados; migmatitos, gnaisses e quartzitos; e por argilitos, arcósios, margas, arenitos e conglomerados. Esta última é conhecida como Formação Guabirota e compõe 45,4% da área da regional. Os sedimentos da Formação Guabirota ocorrem em vastas áreas no Município de Curitiba e naqueles que o cercam. Estes sedimentos são expansivos e retrativos, com alta suscetibilidade à erosão e movimentos gravitacionais de massa em encosta, que trazem grandes riscos às comunidades assentadas nessas áreas, com prejuízos materiais e também sérios danos ao meio ambiente (Características Geológico-Geotécnicas na Formação Guabirota. Curitiba : MINEROPAR, 2011).

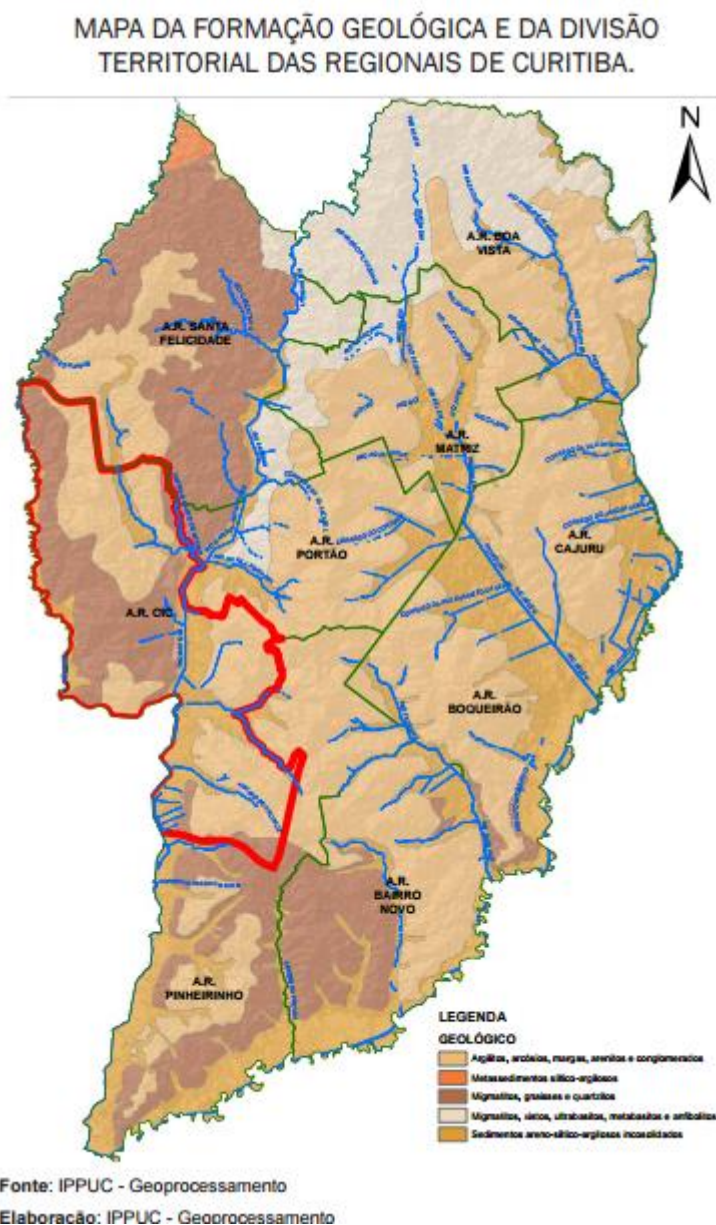


Figura 7 - Formações geológicas Regional CIC
FONTE: IPPUC (2014).

A história da ocupação inicial da região onde está localizado o bairro Cidade Industrial de Curitiba retrata a localidade denominada Prado de São Sebastião, que estava posicionada na sua porção sul, bem como, do loteamento denominado Vila dos Amureros, onde era praticada uma agricultura livre de agrotóxicos. No início do século XX a porção central da região era ocupada por chácaras e lotes agrícolas, compostos principalmente por imigrantes poloneses. Posteriormente em 1973, através do Decreto nº 30, foi detalhado o limite destinado à implantação da Cidade Industrial de Curitiba (CIC). Com isso, passou a ter também, além da transformação

econômica e social resultante do processo industrial, um referencial físico-espacial (IPPUC, 2014).

Zambone (2002) fez um levantamento a respeito do caráter industrial deste bairro, que é caracterizado pela concentração de pequenas, médias e grandes indústrias. A pequena porcentagem de micro indústrias se dá em razão de estas não serem exigentes quanto à localização, estando muitas vezes junto à moradia de seu proprietário. Ainda considera-se, em Curitiba, a existência de alguns barracões de indústrias mantidos pela prefeitura municipal que se espalham pela porção sudeste do município, mesmo que a quantidade de empresas instaladas aí não seja significativa.

Moura e Firkowski (2009) afirmam que para a viabilização da CIC, uma extensa área de 4370 ha, situada a oeste da cidade, foi desapropriada e provida de infra-estrutura, numa concepção integradora de indústrias e cidade. Além disso, foram oferecidos diversos incentivos físicos tributários, e financeiros. Como resultado, uma série de novos investimentos foi atraída para Curitiba e implantados na CIC, com destaque para: Siemens (equipamentos e aparelhos de telecomunicações), New Holland (máquinas agrícolas), Philip Morris (cigarros), White Martins, Furukawa Industrial (cabos telefônicos e acessórios), Robert Bosch (peças e equipamentos para veículos a diesel) e Volvo (caminhões e ônibus). As indústrias dos gêneros metal-mecânica foram as mais representativas nesse período.

Atualmente, o bairro CIC possui 98% dos estabelecimentos econômicos da regional, o que também resulta na maior concentração: dois estabelecimentos por hectare. Com um total de 1829 indústrias (IPPUC, 2014).

Zambone (2002) também afirma que os gêneros industriais predominantes no CIC são química, papel e papelão, além de produtos farmacêuticos, etc. Em contrapartida, é declarado que alguns gêneros não estão representados pelas pequenas empresas dos gêneros mais tradicionais, como têxteis, vestuário, produtos alimentícios e indústria gráfica. Alguns gêneros chegam a representar mais da metade de todas as pequenas e médias empresas, considerando todo o município, como: química com 66,7%; papel e papelão 57,1%; produtos farmacêuticos e veterinários 50%; mecânica 42,9% e material elétrico e de comunicações com 37,5%.

Além de Curitiba, o município de Araucária assumiu importante papel no âmbito de localização industrial. O bairro CIC e Araucária tornaram-se áreas industriais adjacentes, caracterizadas pelo uso industrial e, sobretudo, por grandes superfícies industriais. Verificou-se uma integração das áreas de duas regiões com uma única logística industrial, criando novos fluxos de pessoas, bens e serviços (MOURA; FIRKOWSKI, 2009).

De acordo com os dados socioeconômicos da Agência Curitiba (2010), em 2004 esse bairro apresentava um número de 818 indústrias. Já no ano de 2010, houve um aumento para 1560 o número de indústrias presentes na região, refletindo em um crescimento de 91%. Além disso, este bairro contém estabelecimentos econômicos na administração voltados em 31,49% para prestação de serviços, 46,18% para o comércio e 21,62% para o setor industrial.

3. OBJETIVO

3.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo geral a verificação da atual situação do solo da região do bairro CIC do município de Curitiba, quanto à contaminação por elementos-traço através do mapeamento geoestatístico.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir os pontos de amostragem com base no mapa da CIC e relacionar com as atividades industriais ali próximas;
- Realizar análises de caracterização dos solos coletados na região do bairro CIC;
- Determinar os teores de elementos-traço e compará-los com a legislação ambiental;
- Realizar a análise geoestatística dos dados coletados e assim gerar mapas que indiquem a dispersão dos mesmos nesta região.

4. METODOLOGIA

4.1. COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de solo foram coletadas na região do bairro CIC, que abriga o maior número de indústrias do município de Curitiba, além de ser um dos seus maiores bairros, com 43,4 km² de extensão. Pretendeu-se cobrir a área de maneira mais uniforme possível, aleatoriamente, com alguns pontos próximos de indústrias. Foram selecionados 34 pontos georreferenciados com o auxílio do software Google Earth[®], além de um GPS para a localização e marcação dos pontos.

A amostragem do solo foi realizada em uma profundidade de 0-20 cm, e o material coletado foi armazenado em sacos plásticos, devidamente lacrados e identificados, que posteriormente foram transportados para o laboratório de Análises de Solos. O transporte foi realizado com um veículo fornecido pela UTFPR.

A Figura 8 apresenta o mapa plotado no Software geoR com os pontos coletados e georreferenciados, onde foram destacados alguns locais de referência, como: UTFPR, Agroquímica BioCarb e WHB Fundação.

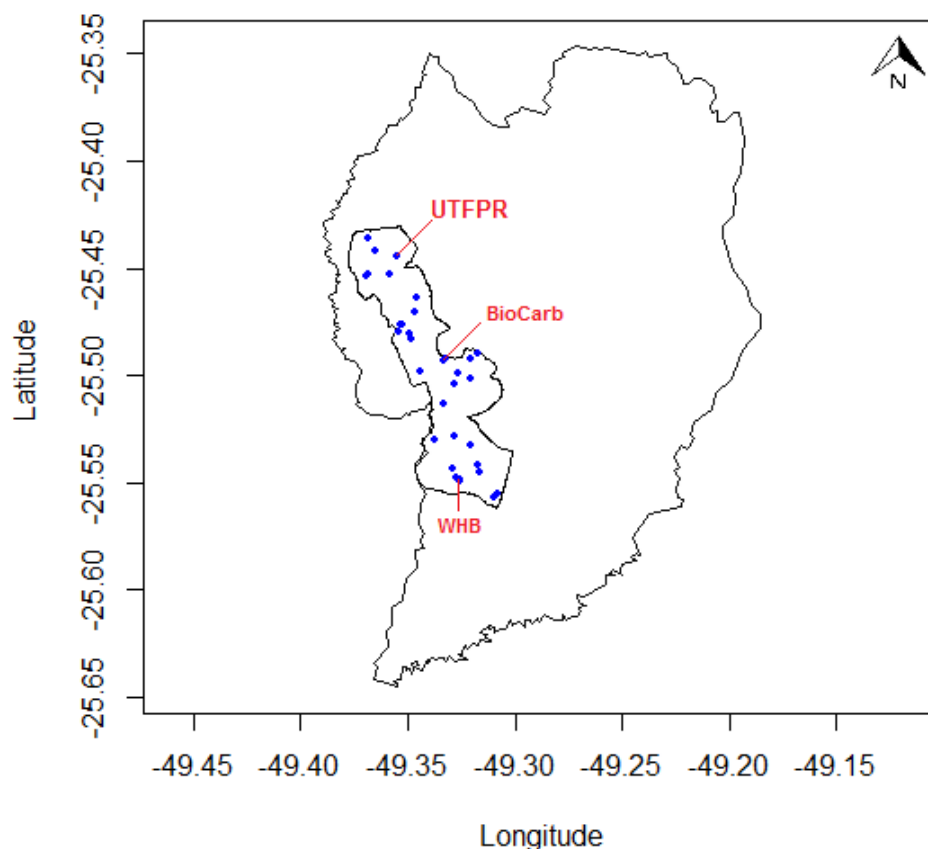


Figura 8 - Mapa contendo os pontos de coleta de amostra na região do bairro CIC, com destaque aos pontos coletados na UTFPR, próximo à Agroquímica BioCarb e à Fundação WHB. Fonte: Autoria própria.

4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Após coletadas, as amostras foram retiradas dos plásticos e colocadas em bandejas para secarem ao ar livre. O tempo de secagem variou de acordo com cada amostra, de 3 a 5 dias.

Posteriormente, realizou-se a moagem manual do material coletado com o auxílio de um pistilo. Depois de moído, o material foi transferido para uma peneira com malha de 9 mesh (2 mm de abertura), para a sua separação granulométrica necessária à realização dos testes. A esta fração do solo denomina-se Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Depois de peneiradas, as amostras foram acondicionadas novamente em sacos plásticos, com a devida identificação.

O preparo do solo desta maneira permitiu uma melhor manuseabilidade do mesmo, de modo a facilitar a realização dos testes.

4.3. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

4.3.1. Análise Granulométrica – Teste da Pipeta

Conforme o Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (1997), o princípio da técnica para a quantificação das frações de solo em areia, silte e argila baseia-se na velocidade de queda das partículas fixando-se o tempo para o deslocamento vertical na suspensão do solo com água, após a adição de um dispersante químico (hidróxido de sódio).

Primeiramente, pesou-se aproximadamente 20 g de solo por amostra, transferindo essa quantidade para um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com 100 mL de água deionizada e 10 mL de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. Os erlenmeyers foram cobertos com filme plástico e colocados em um agitador automático (SOLAB, modelo SL-180) comportando 12 amostras. Estas foram deixadas em agitação por cerca de 12 horas, a 60 rpm.

Concluída a agitação, foram realizadas as seguintes etapas: utilizando uma peneira de malha 270 mesh, transferiu-se o conteúdo dos erlenmeyers para uma proveta de 1L, de modo a separar a fração de areia, que ficou retida na peneira, das frações de argila + silte, que ficou contida na proveta. Essa mistura foi constantemente lavada com água deionizada para facilitar a peneiração e transferência total do conteúdo presente no erlenmeyer que poderá ficar retido. Uma indicação que só restou areia na peneira é o clareamento da água que escorre da peneira e está a completar o conteúdo da proveta. Caso a etapa anterior não permitisse o total preenchimento da proveta de 1L, ela era completada com água deionizada para que todas as amostras contenham o mesmo volume.

A areia retida na peneira era transferida para uma placa de petri previamente pesada, e levada à estufa a 60° C por aproximadamente 12h. Após isso, pesou-se a amostra para obter-se a quantidade de areia presente.

Para a determinação da argila, com o auxílio de um termômetro, mediu-se a temperatura da solução. Agitou-se durante 20 segundos, e conforme a temperatura verificada obteve-se o tempo necessário para que ocorresse a sedimentação da argila, de acordo com a Figura 9.

Temperatura °C	Tempo	Temperatura °C	Tempo
10	5h 11'	23	3h 43'
11	5h 03'	24	3h 38'
12	4h 55'	25	3h 33'
13	4h 47'	26	3h 28'
14	4h 39'	27	3h 24'
15	4h 33'	28	3h 19'
16	4h 26'	29	3h 15'
17	4h 20'	30	3h 10'
18	4h 12'	31	3h 07'
19	4h 06'	32	3h 03'
20	4h 00'	33	2h 58'
21	3h 54'	34	2h 55'
22	3h 48'	35	2h 52'

Figura 9 - Tempo necessário, de acordo com a temperatura da solução, para a sedimentação da fração de argila nas amostras de solo
Fonte: EMBRAPA (1997).

Após o período de sedimentação, ocorreu a retirada de uma alíquota de 50 mL com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Essa retirada de material foi feita a partir de uma marcação de 5 cm de profundidade. O material recolhido foi transferido para um béquer, previamente pesado e armazenado em estufa a 60°C até o volume de líquido presente evaporar. Este conteúdo seco foi pesado, indicando a quantidade de argila presente.

A massa efetiva de argila foi encontrada subtraindo-se o valor do branco. A prova em branco foi preparada adicionando-se 10 mL de NaOH 1 mol.L⁻¹ em uma proveta de 1 L completando-a com água deionizada. Procedeu-se de maneira análoga ao procedimento empregado às demais amostras.

O cálculo para quantificação das frações de areia, silte e argila está descrito a seguir, baseado no Manual da Embrapa, utilizando as seguintes Equações (11, 12,13):

$$\text{Teor de argila} = \text{massa de argila (g)} \times 1000 \quad (11)$$

$$\text{Teor de areia} = \text{massa de areia (g)} \times 50 \quad (12)$$

$$\text{Teor de silte} = 1000 - (\text{Teor de argila} + \text{Teor de areia}) \quad (13)$$

4.3.2. Teste de pH em água e cloreto de potássio

Esta técnica baseou-se na medição do pH eletronicamente por meio do eletrodo combinado imerso em suspensão solo:líquido (KCl, água) (EMBRAPA, 1997).

Inicialmente, pesou-se 10 g de solo em um béquer de 50 mL. Em seguida foram acrescentados 25 mL do líquido (água deionizada ou KCl). A solução foi agitada por aproximadamente 1 minuto, permanecendo em repouso por 1 hora. Transcorrido esse tempo, analisou-se o valor do pH empregando um pHmetro previamente calibrado, modelo MS TECNOPON® Instrumentação e eletrodo em Epoxi BNC Mod. P10.

4.3.3. Capacidade de troca de cátions (CTC) e bases trocáveis: alumínio, cálcio e magnésio

De acordo com o Manual da Embrapa (EMBRAPA, 1997), a CTC do solo é definida como sendo a soma total dos cátions que o solo pode reter na superfície coloidal prontamente disponível à assimilação pelas plantas. Estes cátions adsorvidos são removidos por soluções salinas de amônio, cálcio, bário e soluções diluídas de ácidos e posteriormente determinados por métodos volumétricos, de emissão ou absorção atômica.

Para a extração das bases trocáveis, foi necessária a utilização de métodos de extração. Um deles é o método do KCl 1N, que foi utilizado nas amostras de solo. Inicialmente, pesou-se 7,5 g, colocando essa quantidade em um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com 150 mL da solução de KCl. Cada uma das amostras preparadas dessa maneira foi tampada e agitada com o auxílio da mesa agitadora, durante cerca de 3h. Decorrido o tempo de agitação, as amostras ficaram em repouso por uma noite.

Em seguida, foram pipetados 50 mL da parte sobrenadante da solução para a determinação da quantidade de alumínio trocável na amostra. Para isso, seguiu-se com o procedimento de titulação, adicionando inicialmente 3 gotas do indicador azul

do bromotimol em cada amostra. O reagente utilizado como titulante foi o hidróxido de sódio 0,025 N. A quantidade de alumínio trocável presente na amostra de solo é equivalente à quantidade de NaOH consumido na titulação, como demonstrado na equação (14), a seguir:

$$\text{Al trocável (cmol}_e\text{/kg}^{-1}\text{)} = \text{mL NaOH} \quad (14)$$

A troca e a liberação de cátions são promovidas por extração com solução de eletrólito forte. Sais de ácidos e bases fortes têm sido usados para este tipo de fração. Esses extratores não atacam os aluminossilicatos e nem a fase de óxidos e, diferentemente dos sais de bases fracas, não alteram o pH da extração. Alguns autores têm estimado a fração “trocável” por meio de extração com soluções relativamente fortes de cloretos ou nitratos de potássio, magnésio, cálcio e bário (MELO; ALLEONI, 2009).

Para a análise de cálcio e magnésio, após a separação da alíquota para a determinação de alumínio, retirou-se mais 50 mL dessa mesma solução, os quais foram armazenados em frascos para posterior análise em Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS). Essa análise foi realizada no Laboratório de Fertilidade do solo da UFPR. Para o preparo das amostras, foi realizada uma diluição com SrCl₂ (1:25).

4.3.4. Determinação da Matéria Orgânica (MO)

Partindo do pressuposto que os solos amostrados continham baixo teor de MO, empregou-se o método de oxidação do carbono orgânico. Para isto, aplicou-se dicromato de sódio (Na₂Cr₂O₇) em presença de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). De forma bastante geral, admite-se que a matéria orgânica do solo é constituída em média de 52 a 58% de carbono. Pode-se calcular em média um fator que informa o número de vezes que a massa da matéria orgânica é maior que a massa do carbono orgânico, isto é: (LUCHESE et al., 2002)

$$\frac{100 \text{ g de MO}}{X} = \frac{58,00 \text{ g de C}}{1 \text{ g de C}}, \text{ portanto, } X = \frac{100}{58,00} = 1,724$$

Assim, multiplicando o teor de carbono pelo fator de 1,724, obtém-se o teor de matéria orgânica. Este fator é no momento aceito pelos laboratórios de análises de solos, que determinam a MO pelo método de dicromato de potássio. (LUCHESE et al.; 2002)

O método aplicado seguiu as etapas realizadas por Rajj et al. (2001) modificado: mediu-se 1 dm³ de solo (TFSA) e a este adicionaram-se 5 mL de Na₂Cr₂O₇ (0,667 mol.L⁻¹) em ácido sulfúrico (5 mol.L⁻¹), agitando-se e deixando em repouso durante 20 min. Após repouso, adicionaram-se 100 mL de água deionizada, deixando decantar durante 12 h. Após o tempo decorrido, separou-se o sobrenadante e realizou-se a leitura em espectrofotômetro com filtro de transmissão máxima de 660 nm em espectrofotômetro visível, da marca Biospectro, modelo SP-22, acertando-se o zero do aparelho com a prova em branco.

4.4. DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO

Inicialmente, para a detecção dos elementos-traço presentes nas amostras de solo (Cu, Cd, Ni, Cr, Zn e Pb), foi necessária a abertura das amostras através da digestão ácida.

Para a realização dos procedimentos, as vidrarias (balões, pipetas, béqueres, vidros de relógio, funis) eram deixadas em banho de ácido nítrico 10% (HNO₃) e lavadas com água deionizada e ultrapura (Milli-Q[®]).

O procedimento de digestão ácida das amostras de solo baseou-se no método 3050B de Digestão Ácida de Sedimentos, Lodos e Solos, da United States Environmental Protection Agency (USEPA). Utilizou-se água ultrapura Milli-Q[®] para o preparo dos reagentes utilizados na digestão. Primeiramente, foi pesado 1g de solo seco em um béquer de 250 mL, acrescentando posteriormente 10 mL de HNO₃ 1:1. Os béqueres foram cobertos com vidros de relógio para haver refluxo da amostra durante o procedimento. Essa mistura foi aquecida a 95°C, entre 10 e 15 minutos, sem ebulição, utilizando uma chapa aquecedora modelo BIOMIXER DB-

IVAC HOT PLATE. A chapa foi mantida nessa temperatura de 95°C durante todo o procedimento. Transcorrido esse tempo, foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado por mais 30 minutos, ou até a evaporação de aproximadamente 5 mL. Após isso, foram adicionados 2 mL de água deionizada e 3 mL de H₂O₂ 30%. O peróxido de hidrogênio foi adicionado até cessar a efervescência e reduzir o volume da amostra para 5 mL. Contudo, o volume de H₂O₂ acrescentado não poderia exceder 10 mL. Depois disso, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado, deixando a solução em ebulição por 15 minutos. Concluída essa etapa, o aquecimento era interrompido, e a amostra resultante filtrada, passando-a para um balão volumétrico de 10 mL, devidamente aferido. Por fim, a amostra foi depositada em tubos de centrifugação tipo Falcon com capacidade para 15 mL, que ficaram armazenados em geladeira a 4°C. Esse procedimento foi feito em triplicata, para cada amostra.

Esse método não é uma técnica de digestão total para a maioria das amostras. É uma digestão ácida bastante forte que dissolve a maioria dos elementos que estariam naturalmente disponíveis. Por definição, elementos ligados em estruturas silicatadas não são normalmente dissolvidos por esse procedimento, por não estarem geralmente móveis no meio ambiente (USEPA, 1996).

A identificação dos elementos traço (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) nas amostras de solo foi feita pela técnica de espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES), modelo Varian 720-ES. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (UFPR), no Setor de Ciências Agrárias. A curva de padrões adotada consiste nos seguintes valores, para cada um dos seis elementos-traço analisados: 0; 0,02; 0,04; 0,08; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 mg L⁻¹. Os parâmetros de análise por ICP OES encontram-se no Anexo B.

4.5. ANÁLISE GEOESTATÍSTICA

Esta fase do procedimento foi desenvolvida após a obtenção dos resultados de elementos-traço. Para isso, foram realizadas as seguintes etapas de desenvolvimento da aplicação desta metodologia, e em todas as etapas aplicou-se o Software R como ferramenta estatística. A Figura 10, a seguir, apresenta um fluxograma com as etapas que foram aplicadas para a análise geoestatística.

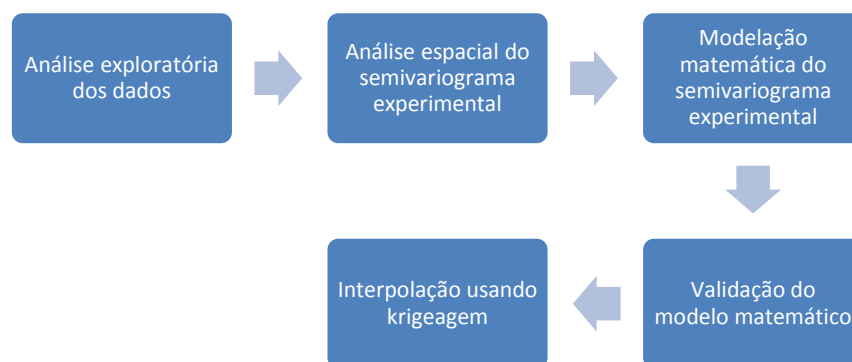


Figura 10 - Fluxograma das etapas que serão aplicadas na análise geoestatística. Fonte: Monego (2010).

A análise exploratória, como primeiro passo, consistiu em fazer um diagnóstico do comportamento dos dados disponíveis. Assim, era desejável que a variável em estudo tivesse uma distribuição próxima a normalidade. Para isso, foi realizada uma análise estatística descritiva e espacial para o conhecimento do comportamento dos dados, características da distribuição, etc.

Ainda na mesma etapa, foi verificada a continuidade espacial das grandezas em estudo, em que pares de pontos separados por uma determinada distância eram confrontados. Na sequência, construiu-se o semivariograma experimental e escolhido o ponto de corte (*lag*). Também foi verificada a anisotropia ou isotropia, que sugere a direção do comportamento das amostras.

Após isso, escolheu-se o modelo teórico (esférico, exponencial e gaussiano) que melhor se ajusta à conduta espacial dos dados, que também foi utilizado no cálculo das semivariâncias e na estimação por krigeagem.

A validação do método foi feita a partir da validação cruzada adquirida pelos indicadores estatísticos dos três modelos matemáticos (esférico, exponencial e gaussiano) aplicados. Para comparação, verificou-se qual deles melhor apresenta um erro aceitável de estimativa. É interessante que EM seja próximo de zero; REQM seja o menor valor possível, indicando que os valores das estimativas são próximos dos valores medidos; RESQM próximo de um indica que as variâncias de krigeagem são precisas (WACKERNAGEL, 2003; MONEGO; NEVES, 2010).

Assim, aplicou-se a interpolação por krigeagem que prevê não só um valor, mas também uma medida da incerteza associada a esse valor, havendo maior confiança nos dados estimados. Valoriza-se a correlação dos dados em pequenas

distâncias utilizando ponderadores que atribuem pesos maiores a observações que estão mais próximas. Mede-se a variabilidade espacial de uma variável regionalizada através do Semivariograma e considera-se o modo diferencial de como a grandeza se dispersa no espaço.

Com isso, foi possível obter os mapas de gradiente de concentração para cada elemento-traço e suas dispersões na região CIC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A partir das análises granulométricas realizadas neste trabalho, obtiveram-se as porcentagens dos teores de areia, silte e argila para cada uma das amostras. Assim, procedeu-se com a identificação de suas classificações texturais, mostrada na Tabela 2, com base no diagrama ternário descrito no item 3.1.4.

Pode-se perceber que os resultados mais frequentes para a classificação textural foram as classes argila, franco e franco-argilosa.

A textura do solo é um fator importante no controle da disponibilidade de metais às plantas. As partículas mais finas têm concentrações mais altas de metais pesados, graças à maior área superficial específica e maior quantidade de cargas negativas na superfície. Mesmo com a característica de solos argilosos adsorverem mais os metais, as concentrações destes elementos-traço mostraram-se baixas, reforçando a não contaminação da região.

Os dados químicos obtidos de fertilidade do solo, como concentração de alumínio, carbono orgânico total (COT), matéria orgânica, pH em solução de H₂O e pH em solução de KCl e concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ encontram-se na Tabela 3. Os níveis elevados encontrados de cálcio, magnésio e alumínio podem indicar CTC elevada.

Tabela 2 - Teores de argila, areia e silte das amostras coletadas na região do bairro CIC, juntamente com a classificação textural do solo através do diagrama ternário.

Amostra	Teor de Argila (%)	Teor de Areia (%)	Teor de Silte (%)	Classificação
CIC-01	38	42	20	franco-argilosa
CIC-02	26	49	26	franco-argiloarenosa
CIC-03	11	76	14	franco-arenosa
CIC-04	27	48	25	franco-argiloarenosa
CIC-05	45	30	25	argila
CIC-06	26	42	32	franco
CIC-07	35	36	29	franco-argilosa
CIC-08	25	31	43	franco
CIC-09	25	33	42	franco
CIC-10	37	32	31	franco-argilosa
CIC-11	47	20	33	argila
CIC-12	45	28	28	argila
CIC-13	44	27	29	argila
CIC-14	19	60	20	franco-argiloarenosa
CIC-15	50	27	23	argila
CIC-16	42	30	29	argila
CIC-17	25	49	26	franco-argiloarenosa
CIC-18	50	20	30	argila
CIC-19	51	34	16	argila
CIC-20	45	34	21	argila
CIC-21	43	42	16	argila
CIC-22	52	22	27	argila
CIC-23	36	31	33	franco-argilosa
CIC-24	48	32	20	argila
CIC-25	38	31	32	franco-argilosa
CIC-26	17	51	32	franco
CIC-27	47	20	33	argila
CIC-28	7	82	11	areia-franca
CIC-29	46	33	21	argila
CIC-30	20	59	21	franco-arenosa
CIC-31	18	42	40	franco
CIC-32	28	58	14	franco-argiloarenosa
CIC-33	40	28	32	argila
CIC-34	40	31	28	argila

Fonte: A autoria própria.

Tabela 3 - Dados químicos obtidos de fertilidade do solo.

Amostra	Al ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	COT (g dm^{-3})	Matéria Orgânica (g kg^{-1})	pH H ₂ O	pH KCl	Ca ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Mg ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)
CIC-01	0,5	20,9	36,0	5,90	4,82	2,2	0,8
CIC-02	0,0	13,1	22,6	7,81	6,93	4,4	2,1
CIC-03	0,0	26,2	45,2	7,40	6,63	3,5	0,5
CIC-04	0,1	53,3	91,9	6,85	6,04	4,8	2,2
CIC-05	2,3	13,1	22,6	5,53	4,21	0,8	0,5
CIC-06	0,1	54,8	94,5	7,17	5,74	5,2	1,4
CIC-07	1,7	56,3	97,1	5,27	4,60	2,3	1,0
CIC-08	2,1	28,9	49,8	5,48	4,37	3,7	2,1
CIC-09	8,4	13,1	22,6	5,61	4,04	2,5	2,2
CIC-10	0,4	24,9	42,9	6,94	5,12	2,9	1,7
CIC-11	0,5	23,6	40,7	5,95	4,78	2,5	1,9
CIC-12	0,1	34,4	59,3	6,32	5,23	3,5	2,7
CIC-13	0,0	24,9	42,9	7,48	5,94	4,3	3,7
CIC-14	0,0	37,2	64,1	6,54	5,81	2,4	1,2
CIC-15	2,5	26,3	45,3	5,14	4,36	0,7	0,5
CIC-16	0,2	33,1	57,1	5,80	5,36	3,4	1,3
CIC-17	0,1	27,6	47,6	6,69	5,18	2,5	1,3
CIC-18	0,2	37,2	64,1	6,01	4,82	2,2	1,4
CIC-19	0,5	17,0	29,3	6,08	4,91	2,3	0,9
CIC-20	0,1	18,3	31,5	6,32	5,15	2,5	0,9
CIC-21	2,1	17,0	29,3	5,95	4,24	0,5	0,3
CIC-22	5,1	17,0	29,3	6,03	4,09	0,6	0,3
CIC-23	0,3	19,6	33,8	5,95	5,02	5,0	2,5
CIC-24	2,2	30,3	52,2	5,09	4,35	1,1	0,5
CIC-25	0,3	34,4	59,3	6,06	4,83	3,7	3,6
CIC-26	1,4	190,8	328,9	5,79	4,67	4,3	2,3
CIC-27	0,4	34,4	59,3	5,92	5,08	3,8	2,6
CIC-28	0,0	19,6	33,8	7,23	6,58	2,9	0,5
CIC-29	0,3	126,3	217,7	6,26	5,69	2,9	1,0
CIC-30	0,2	27,6	47,6	6,56	6,01	4,4	1,4
CIC-31	0,2	34,4	59,3	6,23	5,62	8,0	4,8
CIC-32	0,2	18,3	31,5	6,25	5,83	1,8	1,3
CIC-33	6,5	51,8	89,3	5,02	3,84	2,1	2,7
CIC-34	0,2	24,9	42,9	6,67	6,45	5,0	1,7
Média	1,2	36,2	62,4	6,21	5,19	3,1	1,6

Fonte: Autoria própria.

Com base nas classes de interpretação de fertilidade do solo estabelecidas no item 2.1.5, foi possível definir os parâmetros do solo estudados conforme os níveis baixo, médio e alto. Assim, foram classificadas as médias dos dados químicos

de fertilidade: COT, matéria orgânica, alumínio e cálcio são parâmetros considerados altos; acidez ativa do solo em pH H₂O pode ser classificada como fraca; já magnésio foi verificado como sendo muito alto.

As amostras CIC-26 e CIC-29 indicam que os discrepantes teores de COT e matéria orgânica podem ser devido a resíduos e despejos orgânicos.

Existem diversos fatores que influenciam a determinação do pH nos solos. Observa-se que quando da realização das medidas de pH, os valores obtidos com extrator de soluções salinas são menores do que quando usado o extrator água. A utilização de soluções salinas mascara o efeito da presença de quantidades diferenciadas de sais nas amostras. Solos coletados em períodos de baixa precipitação pluviométrica apresentam pH inferior a solos coletados em época de grande precipitação, quando sais foram lixiviados em parte pela percolação das águas através dos solos. Por fim, amostras coletadas próximas das superfícies de raízes podem apresentar valores de pH inferiores ao previsto (LUCHESE, 2002).

Conforme Lepsch (2002) descreve, quando em pH neutro ou quase neutro, o cálcio é o cátion que prevalece entre os adsorvidos, assim também prevalece na solução do solo. Já em pH ácido, o alumínio prevalece entre os cátions adsorvidos na superfície dos colóides e também na solução do solo.

Desse modo, foi percebida essa tendência nos dados obtidos quando se compara os valores de concentração de alumínio e cálcio para as amostras CIC-02 e CIC-09, por exemplo. Na primeira amostra, a concentração para alumínio é 0,0 cmol_c kg⁻¹ e para cálcio é uma das mais altas, com valor de 4,4 cmol_c kg⁻¹; conseqüentemente, o pH KCl é mais próximo ao neutro (6,93). O caso inverso é verificado para a segunda amostra em que o pH KCl é um dos mais ácidos (4,04), com o maior valor de alumínio (8,40 cmol_c kg⁻¹) e um valor relativamente baixo de cálcio (2,5 cmol_c kg⁻¹).

Além disso, o aparecimento de cargas negativas e positivas na superfície da matéria orgânica é dependente do pH e, quanto maior o pH, maior o número de cargas negativas na superfície da matéria orgânica (LUCHESE, 2002). Portanto, o pH e a matéria orgânica estão intimamente relacionados e afetam a disponibilidade dos elementos cálcio, alumínio e magnésio.

Através do trabalho de Salvador et al. (2011), onde foram analisados solos da cidade de Arapoti (PR), com uma camada de solo de 0-20 cm, de um Latossolo vermelho escuro ácrico, foi possível traçar uma comparação entre os valores médios

de alguns dos parâmetros estudados. Os seguintes valores foram verificados: Ca: 1,48 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$; Mg: 0,62 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$; Al: 0,8 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. No presente trabalho, encontrou-se um valor médio de Ca superior ao trabalho de referência (3,1 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$); o mesmo verifica-se para Mg (1,6 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e para Al (1,2 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).

Em um levantamento geoquímico realizado de solos do Paraná, disponibilizado pela Mineropar (2003), foram verificados alguns dos parâmetros de fertilidade do solo para Curitiba, com os seguintes valores médios: 5,6 g dm^{-3} para COT; pH de 4,4 (extração com cloreto de cálcio, 0,01 mol L^{-1}); 0,54 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Al; 0,43 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Ca; 0,2 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Mg.

Os valores médios de COT apresentaram-se bem abaixo do encontrado para o bairro CIC (36,2 g dm^{-3}); o pH manteve-se próximo, com um valor levemente superior (5,19 em solução extratora KCl); o valor de Al também foi abaixo do verificado para o CIC (1,2 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), assim como os valores médios de Ca (3,1 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e Mg (1,6 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).

Ainda avaliando os dados da Mineropar, a análise textural apresentou os seguintes teores para argila, areia e silte, respectivamente: 42, 35 e 23%. Utilizando o diagrama ternário do solo (IBGE, 2007) é possível afirmar que o solo de Curitiba é predominantemente argiloso. Este resultado condiz com o encontrado para a região do bairro CIC.

5.2. ANÁLISE DOS ELEMENTOS-TRAÇO

As Tabela 4 e 5 apresentam os valores de concentração em mg kg^{-1} dos elementos-traço estudados (Cd, Cr, Cu e Ni, Pb e Zn, respectivamente), juntamente com seus valores de desvio-padrão. Além disso, contêm os valores de prevenção (VP) e de intervenção residencial (VI). Estes dados estão de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 4 - Concentração de Cd, Cr e Cu dos pontos coletados, valores de prevenção (VP) e de intervenção residencial (VI), conforme a Resolução CONAMA 420/2009.

Pontos	Concentração / mg kg ⁻¹								
	Cádmio			Cromo			Cobre		
	Concentração	*VP	**VI	Concentração	*VP	**VI	Concentração	*VP	**VI
CIC-01	0,20±0,07			20,7±0,6			17,5±1,0		
CIC-02	0,16±0,03			30,4±8,3			23,0±2,4		
CIC-03	0,18±0,06			12,8±2,5			8,9±0,7		
CIC-04	0,20±0,08			23,5±3,4			28,9±4,2		
CIC-05	0,17±0,02			25,0±1,4			17,4±0,8		
CIC-06	0,09±0,04			16,5±1,9			15,3±1,7		
CIC-07	0,14±0,004			27,7±2,4			17,7±0,4		
CIC-08	0,16±0,02			34,1±10,1			48,7±2,8		
CIC-09	0,18±0,03			44,1±2,6			28,5±0,9		
CIC-10	0,19±0,01			26,5±1,5			18,8±0,8		
CIC-11	0,18±0,03			21,3±1,9			16,6±1,8		
CIC-12	0,18±0,05			15,3±0,9			15,1±1,1		
CIC-13	0,20±0,01			21,0±1,3			19,5±1,0		
CIC-14	0,13±0,03			12,4±0,7			10,3±0,8		
CIC-15	0,19±0,01			38,0±1,6			18,1±0,5		
CIC-16	0,15±0,03			31,7±3,3			17,6±2,1		
CIC-17	0,15±0,02			20,0±1,8			14,9±1,4		
CIC-18	0,22±0,02	1,3	8	25,5±4,6	75	300	18,0±1,0	60	400
CIC-19	0,16±0,03			28,2±3,4			20,6±1,9		
CIC-20	0,19±0,01			25,9±1,0			19,4±1,2		
CIC-21	0,07±0,02			30,0±3,4			22,3±2,2		
CIC-22	0,20±0,03			23,1±0,2			24,2±0,5		
CIC-23	0,21±0,06			17,4±0,9			21,1±3,0		
CIC-24	0,34±0,04			28,0±1,4			18,8±1,3		
CIC-25	0,21±0,02			28,6±0,8			26,6±1,1		
CIC-26	0,04±0,01			19,0±0,8			22,7±1,4		
CIC-27	0,16±0,03			15,5±0,8			21,9±0,1		
CIC-28	0,57±0,20			27,4±2,1			26,5±4,9		
CIC-29	0,21±0,01			35,4±9,3			17,1±2,0		
CIC-30	0,17±0,02			13,5±0,7			15,1±1,1		
CIC-31	0,25±0,04			28,6±1,3			29,3±4,0		
CIC-32	0,18±0,01			23,6±3,1			14,7±1,4		
CIC-33	0,08±0,01			49,4±4,6			22,4±1,6		
CIC-34	0,23±0,02			19,6±0,6			19,4±1,0		
Média	0,19±0,03			25,3±2,5			20,5±1,6		

* VP = Valor de Prevenção ** VI = Valor de intervenção residencial. Dados referentes à Resolução CONAMA 420/2009.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Concentração de Ni, Pb e Zn dos pontos coletados, valores de prevenção (VP) e de intervenção residencial (VI), conforme a Resolução CONAMA 420/2009.

Pontos	Concentração / mg kg ⁻¹								
	Níquel			Chumbo			Zinco		
	Concentração	*VP	**VI	Concentração	*VP	**VI	Concentração	*VP	**VI
CIC-01	7,0±1,3			13,3±1,0			17,3±1,2		
CIC-02	8,6±1,2			12,2±1,0			27,4±1,7		
CIC-03	3,8±0,08			9,0±1,7			34,8±6,5		
CIC-04	7,7±1,0			16,0±3,6			46,4±5,3		
CIC-05	7,1±0,8			10,4±1,0			13,8±1,4		
CIC-06	5,0±0,9			11,4±2,5			15,2±1,9		
CIC-07	6,8±1,1			11,0±0,6			23,9±0,8		
CIC-08	9,1±1,0			17,0±4,1			34,7±1,8		
CIC-09	14,0±0,4			11,2±1,5			25,9±1,5		
CIC-10	8,6±1,1			14,6±6,0			24,7±2,3		
CIC-11	7,9±1,2			16,2±1,1			25,3±2,4		
CIC-12	6,4±0,9			14,0±2,1			42,0±1,0		
CIC-13	6,9±0,2			14,2±1,4			35,0±1,0		
CIC-14	4,9±0,2			9,3±0,5			38,5±1,6		
CIC-15	9,6±0,2			7,7±0,7			16,6±0,6		
CIC-16	8,9±1,2			18,1±2,5			47,8±6,3		
CIC-17	7,2±0,9			10,2±1,0			23,4±3,4		
CIC-18	6,5±0,6	30	100	15,2±0,1	72	300	18,3±0,8	300	1000
CIC-19	9,0±0,9			9,2±0,8			14,6±1,9		
CIC-20	7,3±0,3			10,2±0,8			18,2±0,6		
CIC-21	12,9±2,6			13,1±1,4			14,0±2,5		
CIC-22	8,9±0,8			16,5±2,3			18,4±0,6		
CIC-23	7,1±0,9			14,2±6,6			26,9±6,7		
CIC-24	7,3±1,0			10,7±0,7			58,6±9,0		
CIC-25	8,3±0,09			9,7±1,4			16,4±1,3		
CIC-26	5,1±0,9			22,8±1,6			12,5±2,6		
CIC-27	16,0±7,5			14,5±3,1			31,7±3,6		
CIC-28	78,8±23,1			8,5±1,7			54,4±15,4		
CIC-29	5,0±1,4			12,4±3,8			12,3±0,9		
CIC-30	6,4±0,2			31,1±8,0			32,2±1,5		
CIC-31	17,2±3,6			7,9±1,2			32,5±1,1		
CIC-32	5,3±0,3			8,0±0,4			14,4±0,7		
CIC-33	12,0±1,1			10,7±1,7			15,0±2,9		
CIC-34	5,6±0,6			9,6±0,6			13,7±1,3		
Média	10,2±1,7			13,0±2,0			26,4±2,8		

* VP = Valor de Prevenção ** VI = Valor de intervenção residencial. Dados referentes à Resolução CONAMA 420/2009.

Fonte: Autoria própria.

Analisando os dados das Tabelas acima, pode ser notado que todas as concentrações dos elementos-traço estiveram abaixo dos valores de prevenção e intervenção residencial, conforme CONAMA 420/2009. A exceção foi o dado destacado em negrito na Tabela 5, a amostra CIC-28, para o elemento Níquel, que apresentou um valor de 78,76±23,1 mg kg⁻¹, acima do VP (30 mg kg⁻¹). Se levado em consideração o desvio superior, este resultado poderá ultrapassar o VI (100 mg

kg⁻¹), para área residencial. As características do local da amostragem (Anexo A) não explicam o valor encontrado, revelando que algum fato pontual inesperado pode ter ocorrido para este valor elevado.

Como todos os resultados mostraram-se abaixo do VP estabelecido para os elementos-traço estudados, todas as amostras podem ser definidas como classe 2. A exceção é a amostra CIC-28, que apresentou um valor para o elemento-traço Ni superior ao VP deste elemento (30 mg kg⁻¹). Portanto, pode ser considerada como classe 3.

Melo et al. (2008) também realizaram análises de teores de elementos-traço na camada superficial do solo, na região do bairro CIC. Os autores utilizaram o método de extração total de metais do solo, aplicando ácido fluorídrico (HF). Na descrição dos locais de coleta dos solos neste bairro, os autores afirmam que o material de origem é o argilito.

Os autores encontram valores variando entre 0,12 e 2,10 mg kg⁻¹ para o Cd, o que é semelhante aos obtidos no presente trabalho (0,04 a 0,57 mg kg⁻¹).

Já para Cr, eles encontraram uma faixa de 49,3-63,0 mg kg⁻¹ e para Cu 57,4-76,0 mg kg⁻¹. Esses são valores superiores aos encontrados no presente trabalho (Cr: 12,4-49,4 mg kg⁻¹ e Cu: 8,9-48,7 mg kg⁻¹). Essa diferença pode ser justificada pela diferença de metodologia utilizada, uma vez que os autores utilizaram a metodologia de abertura total, o que leva também em consideração a fração ligada aos silicatos.

A metodologia empregada por Melo et al. (2008), mostrou concentrações com amplitude de valores menores para Ni (19,7-27,0 mg kg⁻¹) e Pb (7,9-21,1 mg kg⁻¹). Sem considerar a fração dos silicatos, o trabalho desenvolvido encontrou valores variando de 3,8-78,8 mg kg⁻¹ e para o Pb, valores de 7,7-31,1 mg kg⁻¹.

Por fim, Zn mostrou uma faixa de 11,4-16,5 mg kg⁻¹ no trabalho de referência. Este elemento-traço mostrou maiores concentrações para as amostras analisadas no atual trabalho, com uma faixa de 12,3-58,6 mg kg⁻¹.

A Mineropar (2003) também realizou uma análise para Cu e Zn extraível, para a região de Curitiba, obtendo os seguintes resultados: 2,49 mg dm⁻³ de Cu e 0,13 mg dm⁻³ de Zn.

Almeida (2009) também fez um levantamento de análises químicas do solo, retirado de um aterro sanitário de São Carlos (SP), e obteve as seguintes

concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente: 5,4; 1,8; 6,1; 30,5; 3,5 e 17,9 mg kg⁻¹. Para Cd e Ni, é verificado que estes são valores superiores aos encontrados no bairro CIC. Já Cr, Cu, Pb e Zn apresentaram valores superiores.

A área de estudo, onde se desenvolveu o trabalho de Almeida (2009), possui baixo nível de concentração de metais. O autor justifica isso afirmando que estes resultados são devido à baixa capacidade de retenção de metais, por ser um Latossolo. Esta é uma classificação semelhante a uma divisão de mapeamento geológico do Brasil, a “Folha de Curitiba”. Ela é composta basicamente por Latossolos e Cambissolos, de acordo com o mapa fornecido pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Estadual do Paraná.

No trabalho de Paye et al. (2010), foram coletadas amostras de solo de três bacias hidrográficas do Espírito Santo, onde foram selecionados 56 locais para amostragem. Elas foram coletadas em locais com mínima ou nenhuma ação antrópica, na profundidade de 0–0,2 m. A análise dos elementos-traço foi realizada por ICP-OES e os seguintes valores médios foram encontrados para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente: 41,07; 5,57; 6,65; 8,79 e 22,61 mg kg⁻¹. Para o elemento Cd, os valores ficaram abaixo do limite de detecção. Com exceção de Cr, observaram-se maiores concentrações dos outros elementos-traço para a região do bairro CIC.

Por fim, em nível de Brasil, Paye et al. (2010) afirma que ainda não foram definidos e regulamentados valores orientadores para os solos brasileiros. Entretanto, Fadigas (2002) analisa solos típicos do Brasil, em que utilizou 162 amostras de solo, da soloteca da Embrapa Solos (RJ). Foram coletados nos horizontes A e B de 81 perfis das principais classes de solos existentes no Brasil, especialmente os Argissolos e Latossolos. Estes foram agrupados com base no seu grau de semelhança em sete grupos, em função dos teores de argila, silte, COT, CTC, Fe e Mn. As seguintes concentrações médias de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn foram obtidas: 1; 36; 8; 14 e 20 mg kg⁻¹. Porém, não apresentou valor de referência para o Pb.

Contudo, em outro trabalho, Fadigas (2006) ainda apresenta uma sugestão para valores considerados normais para o teor de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos não poluídos, proposto para uso como Valores de Referência (VR). Em todos os quartis superiores médios destes elementos (0,8, 41, 25, 17, 20, e 30 mg kg⁻¹), os valores médios para o bairro CIC são inferiores.

Segundo Alloway (1994), a atmosfera é um importante meio de transporte para metais das mais variadas fontes e que os solos geralmente são contaminados até centenas de quilômetros de distância do ponto de emissão. Além disso, uma grande proporção dos metais que se acumula na camada superficial do solo é de origem antropogênica. Portanto, buscou-se verificar a qualidade do ar da região do bairro CIC de forma a explicar a não contaminação do solo pelos elementos-traço estudados.

O monitoramento da qualidade do ar é realizado através da medição, avaliação e interpretação sistemática e contínua de poluentes atmosféricos presentes na atmosfera. Este monitoramento é desenvolvido pelo IAP (Instituto Ambiental do Paraná), sendo ao total cinco estações de monitoramento na região de Curitiba para medição de poluentes atmosféricos. Dentre estas estações, uma localiza-se na Cidade Industrial. Os resultados do monitoramento da qualidade do ar são divulgados à população, desde o ano de 2000 na forma de Boletins mensais, que são disponibilizados online pelo IAP.

Analisando estes resultados dos boletins de qualidade do ar na estação CIC, do ano de 2014 (período em que foram realizadas as coletas), do IAP, em sua grande maioria a qualidade do ar foi considerada como “boa” (Índice de Qualidade do Ar até 50, nenhum impacto ou muito pequeno) ou “regular” em apenas alguns dias (IQA entre 51 e 100, impacto apenas em pessoas muito sensíveis), para material particulado total em suspensão (MPTS). O Índice é um número adimensional obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar e os níveis de atenção, alerta e emergência (SECRETARIA MUNICIPAL DO MEIO AMBIENTE, 2010).

O termo MPTS é utilizado para uma grande gama de substâncias químicas presentes na atmosfera na forma sólida ou líquida, com exceção da água pura, por fontes antropogênicas ou naturais. Fontes como fumos e névoas podem conter alguns elementos-traço em sua composição, como Zn, Al e Pb; operações de cortes de metais, névoas de pulverização de pesticidas, névoas de tanques de tratamento superficial (galvanoplastia), são exemplos de como o material particulado pode se apresentar (ALMEIDA, 1999).

O Anexo C apresenta um exemplo desses boletins para o principal mês de coleta, julho de 2014. Os baixos teores de elementos-traço encontrados no solo corroboraram com os resultados do monitoramento da qualidade do ar de Curitiba.

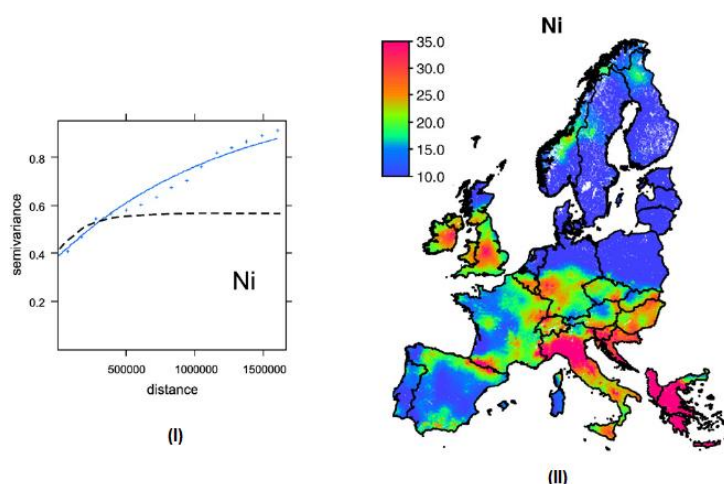
Com intuito de complementar essa pesquisa, buscou-se também consultar as licenças ambientais das principais empresas atuantes no bairro CIC. Entretanto, não foi possível o acesso a essas informações.

5.3. MAPAS GEOESTATÍSTICOS DA DISPERSÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO

Buscou-se uma metodologia diferenciada de análise de elementos-traço no solo, que também vem sendo utilizada em diversos trabalhos (LV, et al., 2014; QUEIROZ, 2003).

Lado et al. (2008) mostra a aplicação da geoestatística utilizada para modelar a distribuição de oito elementos-traço (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn). Usando 1588 pontos georreferenciados de 26 países europeus, os autores estimaram as concentrações através de regressão-krigagem (RK). A precisão das previsões contou com a avaliação usando método de validação cruzada.

A Figura 11 revela que o estudo desenvolvido descreveu a análise de semivariograma, e gerou mapas da região europeia com a dispersão como o do elemento níquel, por exemplo.



**Figura 11 - Gráfico do semivariograma para o elemento Ni (I), juntamente com o mapa da estimativa de concentração deste elemento (II), através de regressão-krigagem (RK)
Fonte: LADO et al. (2008).**

O presente trabalho foi semelhante ao desempenhado para o bairro CIC, mostrando a eficiência e a importância desta metodologia. A seguir serão

apresentadas as análises geoestatísticas dos elementos-traço estudados nesta região deste bairro.

5.3.1 Cádmi

A Tabela 6 apresenta uma análise estatística descritiva para a concentração do elemento Cd, com o valor em mg kg^{-1} .

Tabela 6 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Cádmi.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Mínimo	0,0426	1ª Quartil	0,1594	Assimetria	2,45	Desvio-Padrão	0,09
Média	0,1874176	Mediana	0,18025	Curtose	9,15		
Máximo	0,5724	3ª Quartil	0,2040	Coef. Variação (%)	46,29295	Variância	0,01

Fonte: Autoria própria.

O histograma e o mapa de quartis estão apresentados na Figura 12, obtidos pelos dados de concentração do elemento-traço em questão e dados de análise estatística.

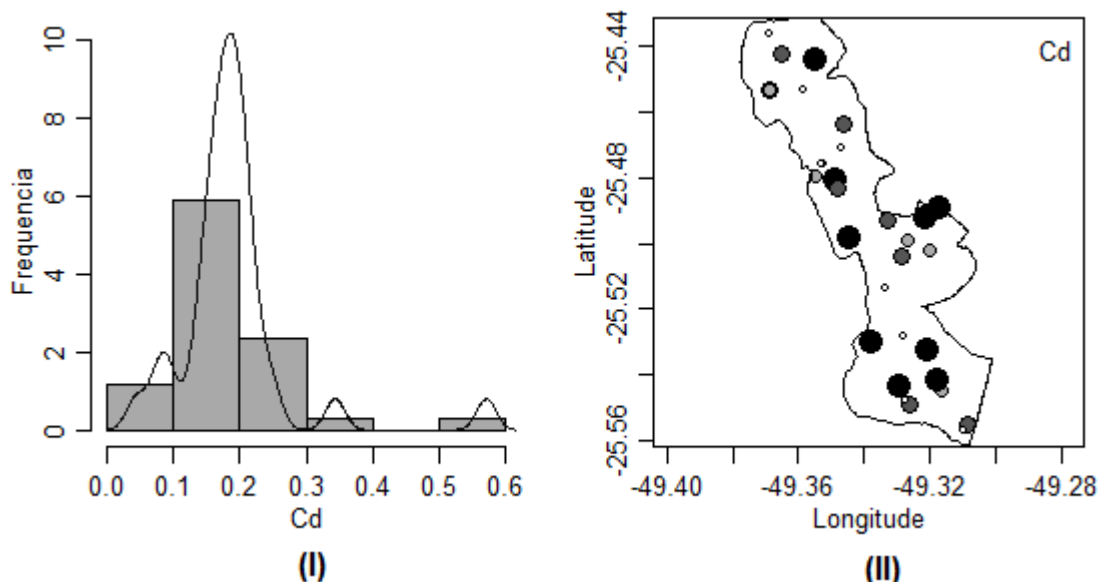


Figura 12 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Cd.

Fonte: Autoria própria.

Ambos servem como base para identificar a possibilidade de realizar a interpolação e gerar o mapa geoestatístico. O histograma mostra que há uma

assimetria na distribuição dos dados. O coeficiente de assimetria obtido foi de 2,45 (ver Tabela 6), confirmando esse enviesamento leve no histograma, e coeficiente de curtose, com valor de 9,15 e maior que zero (curva mais afunilada). Observando o mínimo ($0,0426 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($0,5724 \text{ mg kg}^{-1}$), verificou-se que o intervalo da amplitude é baixo, o que pode nos mostrar uma homogeneidade nos dados. Percebe-se com isso um comportamento próximo à normalidade, viabilizando a aplicação do interpolador. O gráfico de quartis mostra pontos próximos com valores similares, dando-nos evidências de que existe dependência espacial.

Assim, partiu-se para a quantificação da dependência espacial do fenômeno, que é feita através do variograma. A distância adotada, onde foi observada correlação especial entre os dados, foi de 2900 m. Foram testados três modelos matemáticos para modelar os variogramas: o esférico, o exponencial e o gaussiano. Juntamente a isso, cada modelo apresenta valores de três parâmetros, descritos na Fundamentação Teórica (seção 3.5): *nugget* (τ^2), alcance (σ^2) e patamar (ϕ).

O variograma experimental, juntamente com os três modelos, e os valores dos parâmetros encontram-se na Figura 13:

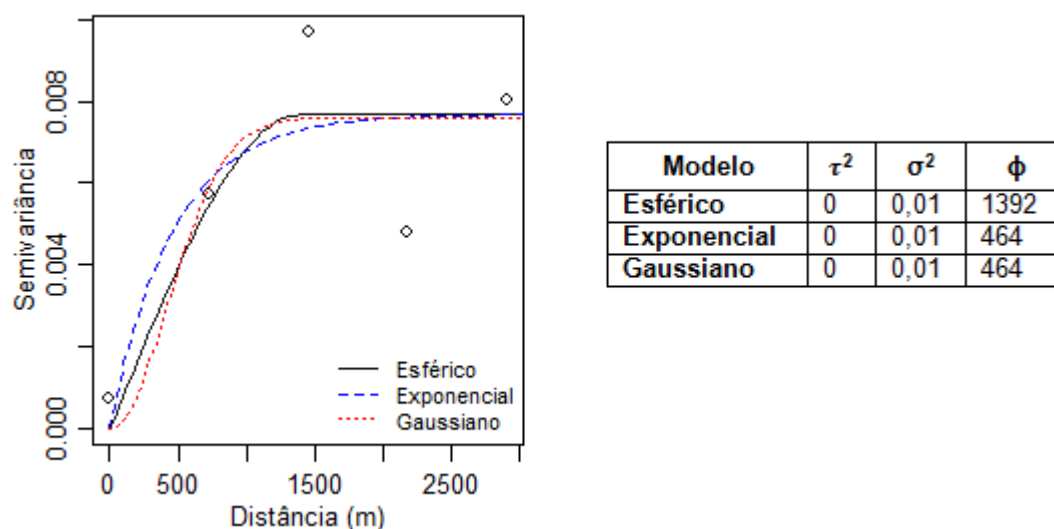


Figura 13 - Variograma experimental para o elemento-traço Cd, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.

Fonte: Autoria própria.

Foi realizado o procedimento de validação cruzada e após este cálculo escolheu-se o melhor modelo dentre os testados. A Tabela 7 contém os dados de erro médio (EM), raiz quadrada do erro quadrático médio (REQM) e erro

estandardizado médio (EQEM). Nota-se também que o modelo adotado (esférico) apresentou um EM próximo de zero, um REQM e EQEM próximos de 1, comprovando a eficácia do modelo escolhido.

Tabela 7 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro estandardizado médio (EQEM).

Modelo	EM	REQM	EQEM
Esférico	-0,0003239436	1,61889	2,620806
Exponencial	0,0006441273	1,397325	1,952518
Gaussiano	-0,001816115	2,407868	5,797829

Fonte: Autoria própria.

Dentre os três modelos, o escolhido foi o esférico, que apresentou um maior *range*. A Figura 14 apresenta o mapa gerado através do interpolador de krigagem (I), juntamente com o mapa dos desvios-padrões (II) de modo a visualizar a dispersão dos desvios. O mapa dos desvios pode ser gerado porque o interpolador para cada estimativa fornece a variância do erro das estimativas e tirando a raiz da variância temos o desvio padrão. A legenda do mapa (I) refere-se à variação de concentração estimada para esta região. A coloração verde escura indica uma menor concentração (cerca de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e a coloração mais clara, próxima a branco indica concentrações mais elevadas (acima de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

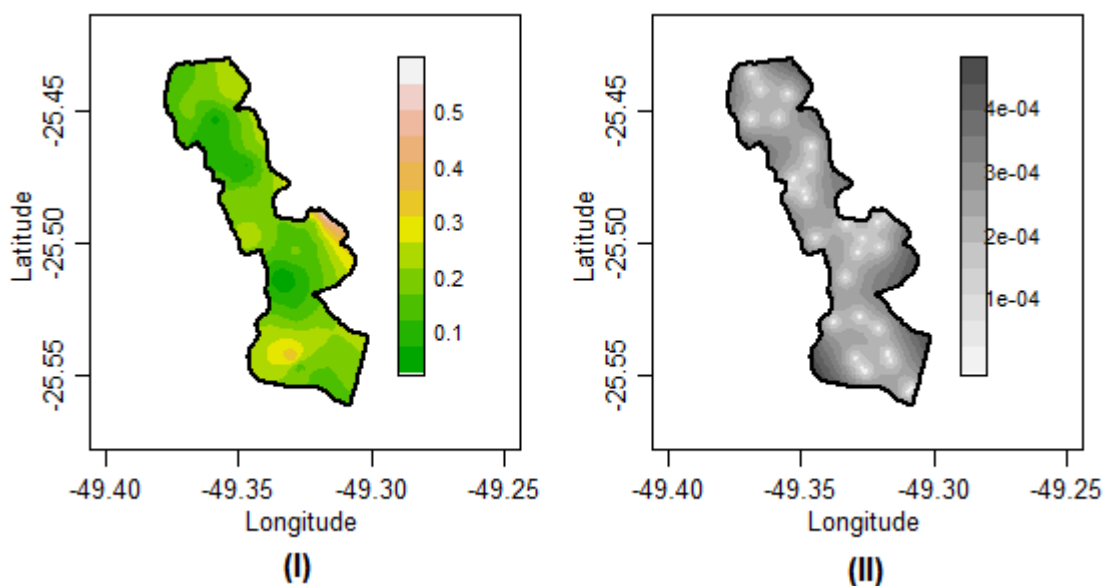


Figura 14 - Mapa das estimativas do elemento Cd, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Cd (II).

Fonte: Autoria própria.

Observando o mapa das estimativas, pode se perceber que na região central, mais à direita, são estimadas as maiores concentrações juntamente com um ponto mais isolado, ao sul. Também nota-se que no mapa (II), na localização onde os pontos foram coletados, há um desvio menor, e quanto mais distante dos pontos, maior o valor de desvio estimado.

5.3.2. Chumbo

A Tabela 8 apresenta uma análise estatística descritiva para a concentração do elemento Pb, com o valor em mg kg^{-1} .

Tabela 8 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Chumbo.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Mínimo	7,704	1ª Quartil	9,821	Assimetria	1,87	Desvio-Padrão	4,67
Média	12,94771	Mediana	11,785	Curtose	4,62		
Máximo	31,11	3ª Quartil	14,590	Coef. Variação (%)	36,04679	Variância	0,8

Fonte: Autoria própria.

O histograma e o mapa de quartis estão apresentados na Figura 15, obtidos pelos dados de concentração do elemento-traço em questão.

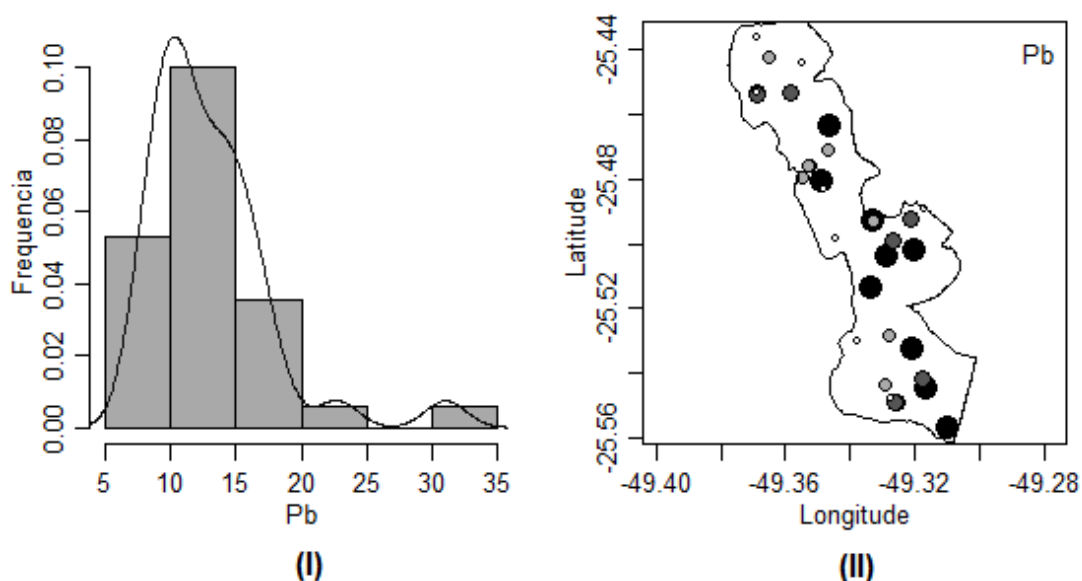


Figura 15 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Pb.
Fonte: Autoria própria.

O histograma revela assimetria na distribuição dos dados. O coeficiente de assimetria obtido foi de 1,87 (ver Tabela 8), e coeficiente de curtose, com valor de 4,62 e maior que zero, mas com uma curva mais larga. Observando o mínimo ($7,704 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($31,11 \text{ mg kg}^{-1}$), verificou-se que o intervalo da amplitude está dentro do aceitável, novamente mostrando uma homogeneidade nos dados e comportamento próximo à normalidade. O gráfico de quartis mostra pontos próximos com valores similares, confirmando a existência de dependência espacial.

A distância adotada para o variograma foi de 340 m. Ambos o variograma experimental, juntamente com os três modelos, e os valores dos parâmetros encontram-se na Figura 16:

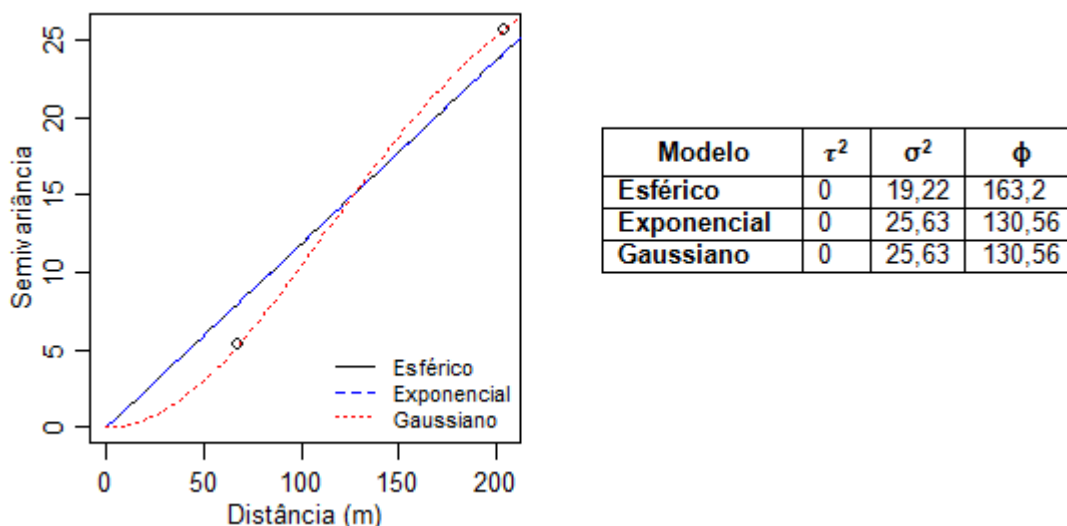


Figura 16 - Variograma experimental para o elemento-traço Pb, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.
Fonte: Autoria própria.

Os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Chumbo encontram-se na Tabela 9. Tanto o modelo esférico quanto o exponencial mostraram-se aptos a serem utilizados para gerar o mapa geoestatístico com parâmetros mais adequados, diferenciando-se do gaussiano. O modelo escolhido foi o esférico, pois o patamar (ϕ) deste modelo é maior, o que indica até que distância há uma correlação entre as amostras analisadas.

Tabela 9 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro estandardizado médio (EQEM) para o Pb.

Modelo	EM	REQM	EQEM
Esférico	0,02753581	1,11271	1,238124
Exponencial	0,02758431	1,11269	1,238079
Gaussiano	0,08786822	1,336756	1,786916

Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 apresenta o mapa gerado através do interpolador de krigagem (I), assim como o mapa dos desvios-padrões (II). A legenda à direita do mapa (I) refere-se à variação de concentração estimada para esta região. A coloração verde escura indica uma menor concentração (cerca de 10 mg kg^{-1}) e a coloração mais clara, próxima a branco indica concentrações mais elevadas (acima de 30 mg kg^{-1}).

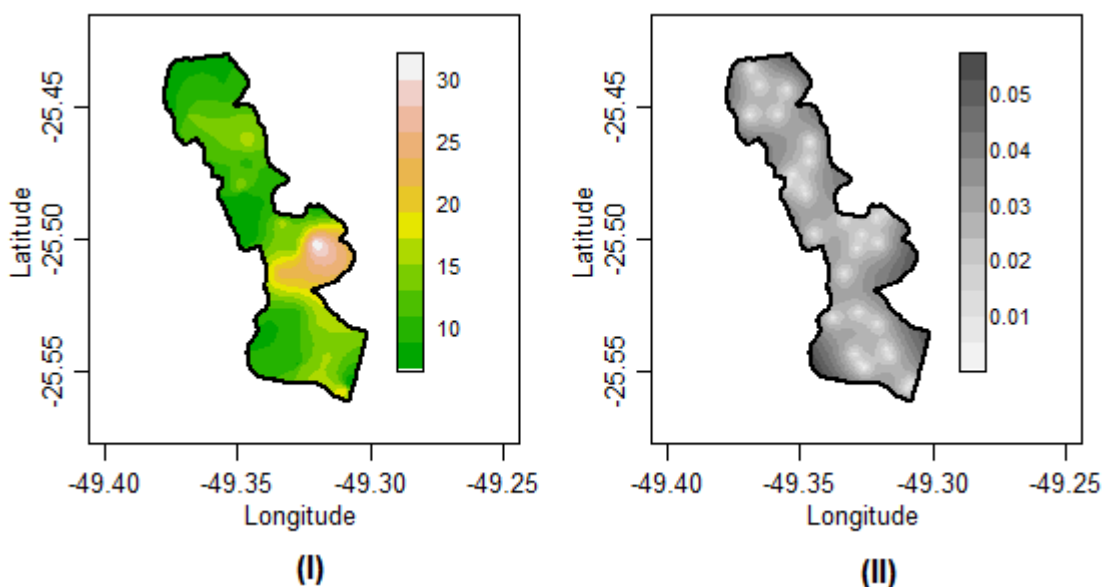


Figura 17 - Mapa das estimativas do elemento Pb, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Pb (II).

Fonte: Autoria própria.

Neste mapa, pode ser visualizado que na região central encontram-se os valores estimados de concentração de Pb mais altos. O mapa com os desvios-padrões apresenta um range de 0,01 verificando-se estes pontos próximos aos coletados e 0,05 para os mais distantes dos amostrados.

5.3.3. Cobre

A Tabela 10 apresenta uma análise estatística descritiva para a concentração do elemento Cu, com o valor em mg kg^{-1} .

Tabela 10 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Cobre.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Mínimo	8,919	1ª Quartil	17,180	Assimetria	1,86	Desvio-Padrão	6,93
Média	20,50085	Mediana	19,13	Curtose	5,73		
Máximo	48,69	3ª Quartil	22,640	Coef. Variação (%)	33,79251	Variância	1,19

Fonte: Autoria própria.

O histograma e o mapa de quartis estão apresentados na Figura 18, obtidos pelos dados de concentração do elemento-traço em questão.

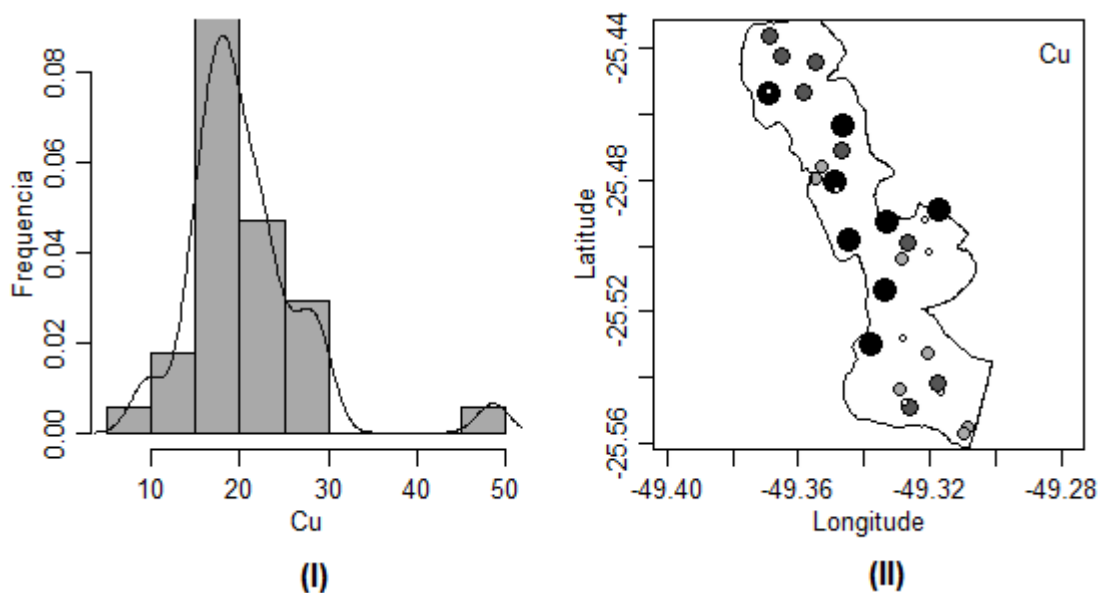


Figura 18 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Cu.

Fonte: Autoria própria.

O histograma mostra que há uma pequena assimetria semelhante ao metal anterior (Pb) com coeficiente de assimetria de 1,86 (ver Tabela 10). O coeficiente de curtose, com valor de 5,73, com a curva um pouco afunilada. Observando o mínimo ($8,919 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($48,69 \text{ mg kg}^{-1}$), novamente verificou-se que o intervalo da

amplitude mostra homogeneidade nos dados. Da mesma maneira, o gráfico de quartis apresenta evidências de que existe dependência espacial.

A distância adotada, onde foi observada correlação espacial entre os dados, foi de 165 m. Ambos o variograma experimental, juntamente com os três modelos, e os valores dos parâmetros encontram-se na Figura 19:

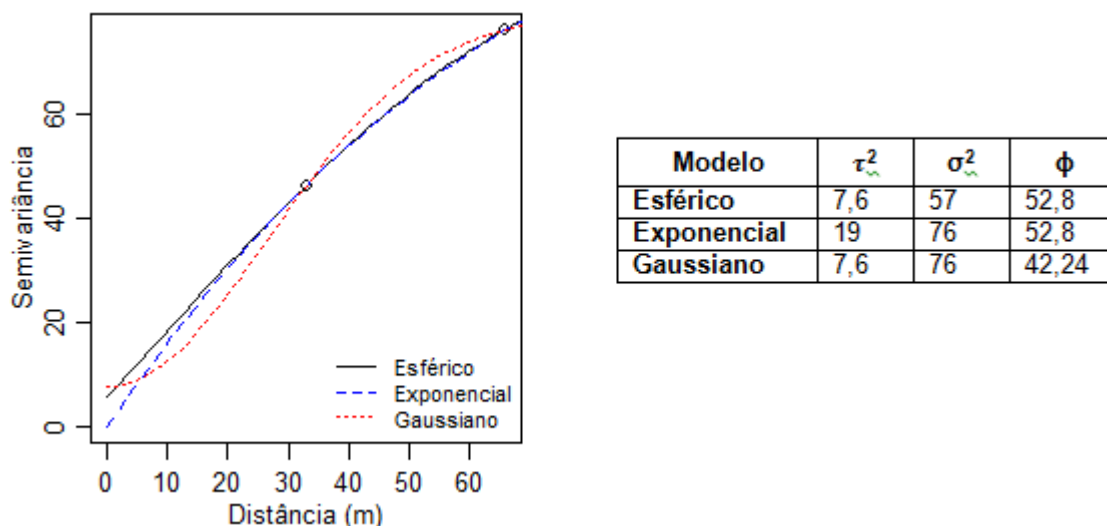


Figura 19 - Variograma experimental para o elemento-traço Cu, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.

Fonte: Autoria própria.

Com o procedimento de validação cruzada obteve-se os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM), disposto na Tabela 11. Nota-se também que o modelo adotado (exponencial) apresentou um EM próximo de zero, um REQM e EQEM próximos de 1. Entretanto, analisando somente pelos valores da validação cruzada, este não seria o mais adequado. A seguir será justificada esta escolha.

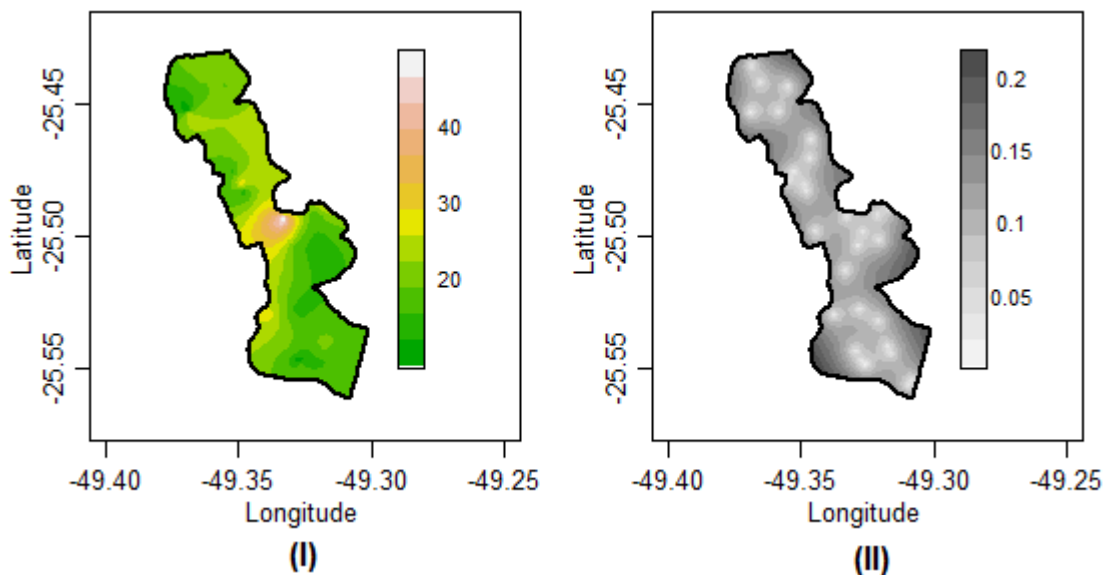
Tabela 11 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Cu.

Modelo	EM	REQM	EQEM
Esférico	0,6379343	0,6770382	0,4583808
Exponencial	0,4548834	0,6265171	0,3925237
Gaussiano	0,2016504	0,7927453	0,6284451

Fonte: Autoria própria.

O modelo escolhido (exponencial) apresentou um *range* muito maior do que os outros modelos para interpolação do mapa e os valores mínimos e máximos mais

próximos dos dados reais obtidos, verificado na Tabela de análise descritiva. A Figura 20 apresenta este mapa (I), juntamente com o mapa dos desvios-padrões (II).



**Figura 20 - Mapa das estimativas do elemento Cu, utilizando a krigagem ordinária e o modelo exponencial (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Cu (II).
Fonte: Autoria própria.**

A legenda à direita do mapa (I) refere-se à variação de concentração de Cu estimada para esta região. A coloração verde escura indica uma menor concentração (inferiores a 20 mg kg^{-1}) e a coloração mais clara, próxima a branco indica concentrações mais elevadas (acima de 40 mg kg^{-1}). A região com a coloração mais clara é um pouco acima da central, uma área mais afunilada do mapa.

O mapa dos desvios-padrões (II) apresenta menor valor de desvio (0,05) encontra-se próximo aos pontos amostrados, e quanto mais distantes dos pontos, maior o valor de desvio estimado, em torno de 0,2.

5.3.4. Cromo

A Tabela 12 apresenta uma análise estatística descritiva para a concentração do elemento Cr, com o valor em mg kg^{-1} .

Tabela 12 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Cromo.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Mínimo	12,35	1ª Quartil	19,68	Assimetria	0,74	Desvio-Padrão	8,49
Média	25,28059	Mediana	25,26	Curtose	0,47		
Máximo	49,36	3ª Quartil	28,61	Coef. Variação (%)	33,57872	Variância	1,46

Fonte: Autoria própria.

O histograma e o mapa de quartis estão apresentados na Figura 21, obtidos pelos dados de concentração do elemento-traço em questão.

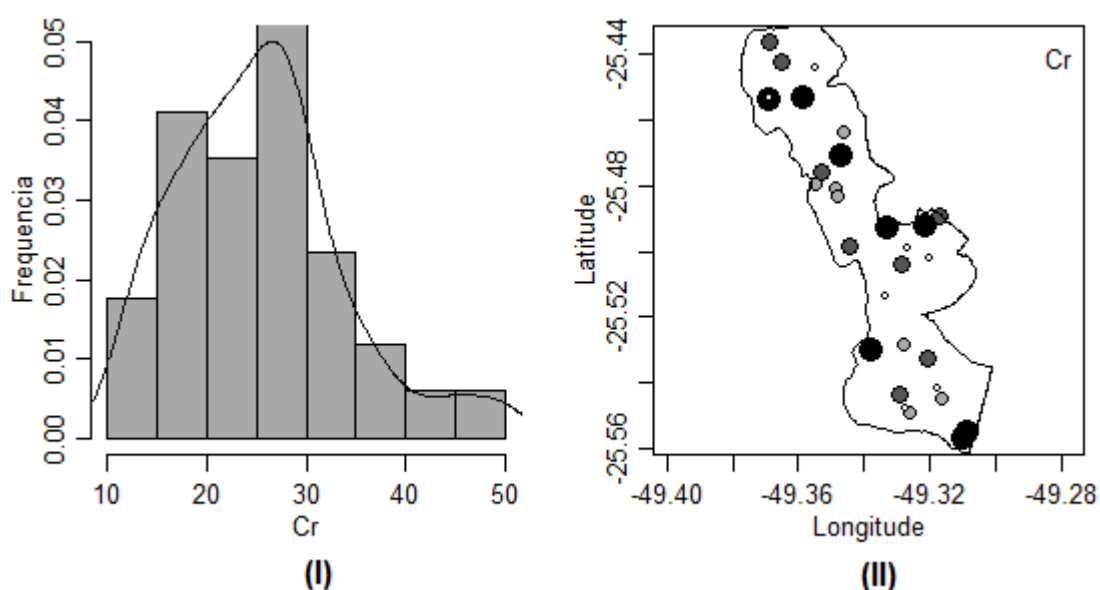


Figura 21 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Cr.
Fonte: Autoria própria.

O histograma mostra que há uma pequena assimetria na distribuição dos dados com coeficiente de assimetria de 0,74 (ver Tabela 12), apresentando um leve enviesamento no histograma, e coeficiente de curtose, com valor de 0,47, e uma curva larga e de formato semelhante à gaussiana. Observando o mínimo ($12,35 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($49,36 \text{ mg kg}^{-1}$), verificou-se que o intervalo da amplitude é relativamente pequeno. O gráfico de quartis dá evidências de que existe dependência espacial.

Entretanto, para este elemento-traço, não foi possível modelar um variograma satisfatório e, conseqüentemente, o mapa geoestatístico da disposição da concentração do elemento-traço. Para compreender melhor a disposição dos

dados para o Cr, foram observados os valores das variâncias para todas as distâncias associadas, através de uma análise variográfica mais minuciosa.

Verificou-se que, em alguns casos, para distâncias muito pequenas, havia um valor de variância grande associado, assim como o inverso também: para distâncias bastante grandes, valores de variância muito pequenos. Assim, não foi possível encontrar um modelo que fornecesse estimativas próximas aos valores medidos.

5.3.5. Níquel

A Tabela 13 apresenta uma análise estatística descritiva para a concentração do elemento Ni, com o valor em mg kg^{-1} .

Tabela 13 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Níquel.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Mínimo	3,765	1ª Quartil	6,401	Assimetria	4,84	Desvio-Padrão	12,49
Média	10,23979	Mediana	7,2805	Curtose	23,63		
Máximo	78,76	3ª Quartil	8,958	Coef. Variação (%)	122,0068	Variância	2,14

Fonte: Autoria própria.

O histograma e o mapa de quartis estão apresentados na Figura 22, obtidos pelos dados de concentração do elemento-traço em questão.

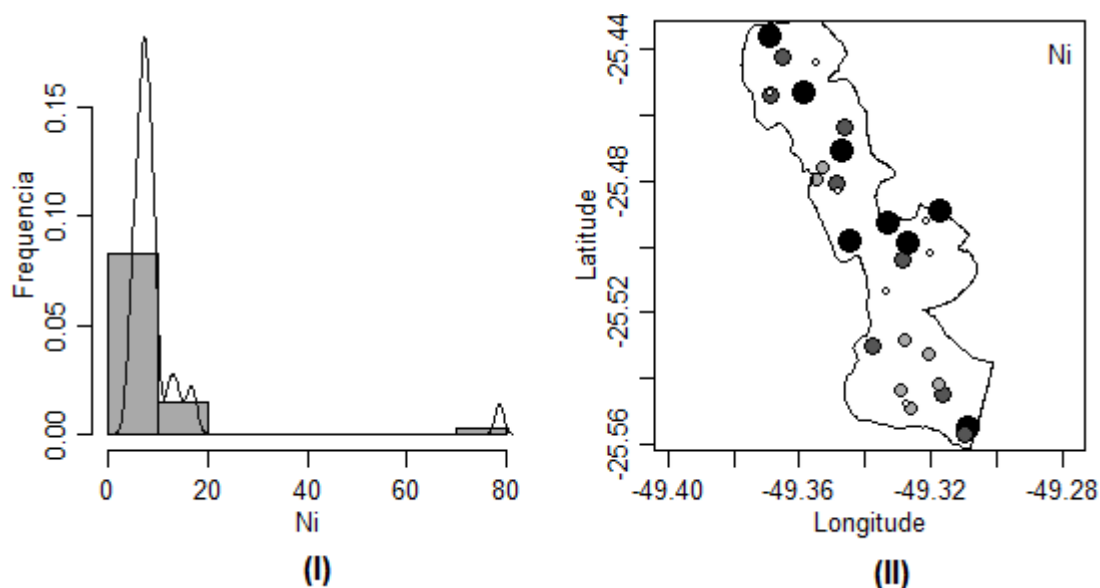
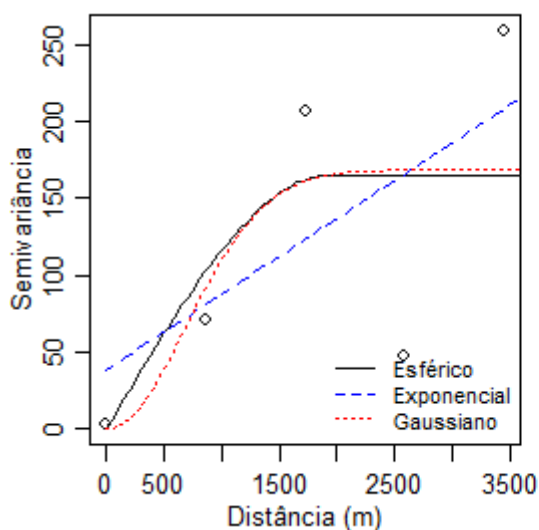


Figura 22 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Ni.
Fonte: Autoria própria.

O histograma mostra que há uma assimetria na distribuição dos dados com coeficiente de assimetria de 4,84 (ver Tabela 13), mostrando um enviesamento mais acentuado no histograma, e coeficiente de curtose, com valor de 23,63, e uma curva bastante afunilada. Observando o mínimo (3,765 mg kg⁻¹) e máximo (78,76 mg kg⁻¹), verificou-se que o intervalo da amplitude é mais alto que os anteriores (Cd, Cu e Pb). Ainda assim, existe um comportamento próximo à normalidade, viabilizando a aplicação do interpolador. Bem como, o gráfico de quartis confirma este pressuposto, dando-nos evidências de que existe dependência espacial.

A distância adotada, onde foi observada correlação especial entre os dados, foi de 3450 m. Ambos o variograma experimental, juntamente com os três modelos, e os valores dos parâmetros encontram-se na Figura 23:



Modelo	τ^2	σ^2	ϕ
Esférico	25,85	129,26	2208
Exponencial	0	258,52	2208
Gaussiano	25,85	129,26	1104

Figura 23 - Variograma experimental para o elemento-traço Ni, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.
Fonte: Autoria própria.

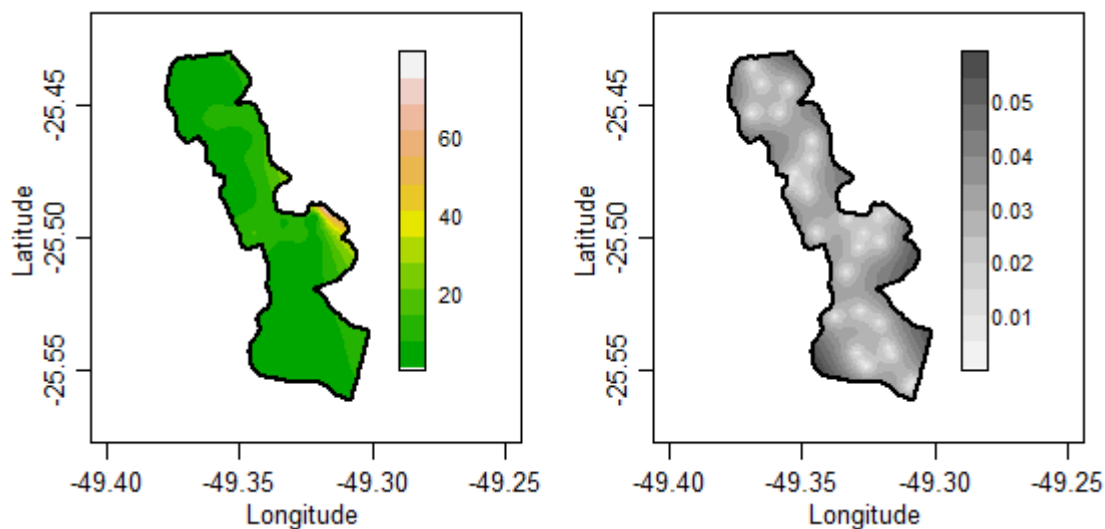
A partir do procedimento de validação cruzada obteve-se a Tabela 14 contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM). O modelo esférico e gaussiano apresentaram valores iguais para estes parâmetros. Para diferenciá-los, optou-se por aquele que apresentou o maior valor de patamar, no caso o esférico, com o dobro deste valor comparado ao gaussiano.

Tabela 14 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Ni.

Modelo	EM	REQM	EQEM
Esférico	0,4354993	6,262292	39,2163
Exponencial	0,714346	3,801832	14,45393
Gaussiano	0,4354993	6,262292	39,2163

Fonte: Autoria própria.

O modelo esférico também apresentou um *range* maior que os demais modelos. A Figura 24 apresenta o mapa com a distribuição das concentrações estimadas deste elemento-traço (I) ao lado do mapa dos desvios-padrões (II).



**Figura 24 - Mapa das estimativas do elemento Ni, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Ni (II).
Fonte: Autoria própria.**

A legenda à direita do mapa (I) refere-se à variação de concentração de Ni estimada para esta região. A coloração verde escura indica uma menor concentração (abaixo de 20 mg kg^{-1}) e a coloração mais clara, próxima a branco indica concentrações mais elevadas (acima de 60 mg kg^{-1}). Assim como no caso do Cd, as maiores concentrações estão dispostas no canto central mais à direita do mapa. E o restante da região apresenta valores estimados inferiores a 20 mg kg^{-1} .

Já no mapa dos desvios-padrões (II), pode ser observado que na localização onde os pontos foram coletados há um desvio de 0,01, e à medida que se afasta destes pontos, o erro vai aumentando, alcançando valores próximos de 0,05.

5.3.5. Zinco

A Tabela 15 apresenta uma análise estatística descritiva para a concentração do elemento Zn, com o valor em mg kg^{-1} .

Tabela 15 - Parâmetros da estatística descritiva para concentração (mg kg^{-1}) do elemento Zinco.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Mínimo	12,32	1ª Quartil	15,48	Assimetria	0,86	Desvio-Padrão	12,65
Média	26,38706	Mediana	24,32	Curtose	-0,21		
Máximo	58,64	3ª Quartil	34,16	Coef. Variação (%)	47,9548	Variância	2,17

Fonte: Autoria própria.

O histograma e o mapa de quartis estão apresentados na Figura 25, obtidos pelos dados de concentração do elemento-traço em questão.

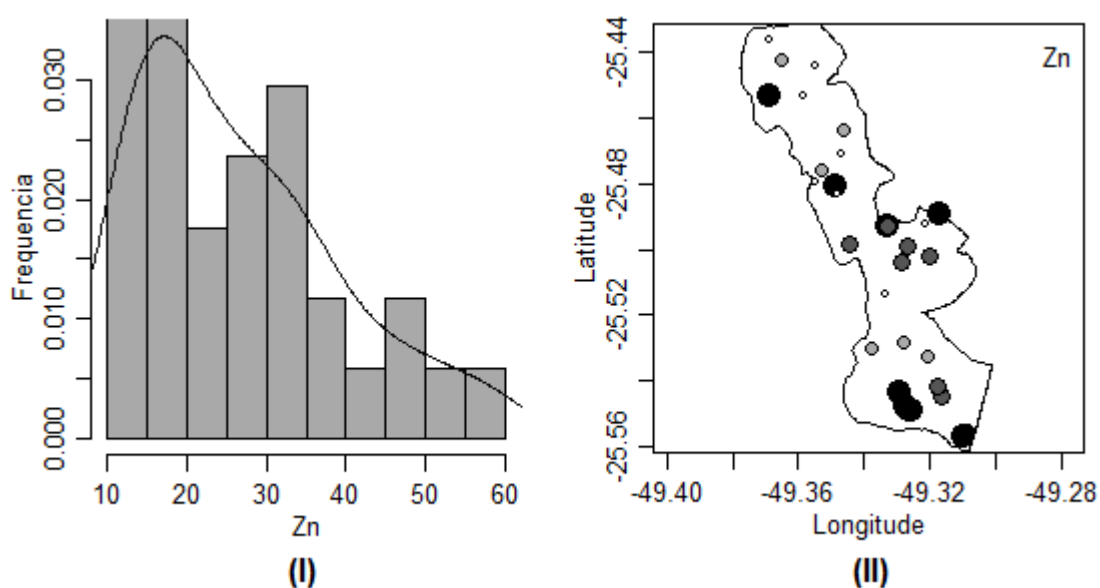


Figura 25 - Histograma (I) e mapa de quartis (II) para o elemento Zn.

Fonte: Autoria própria.

O histograma mostra que há uma assimetria na distribuição dos dados. O coeficiente de assimetria obtido foi de 0,86 (ver Tabela 15), o menor valor dentre os metais anteriores. Já o valor de curtose foi menor que zero (-0,21), indicando uma curva mais larga que a gaussiana convencional. O gráfico de quartis mostra pontos próximos com valores similares, dando-nos evidências de que existe dependência espacial. Através dos valores de mínimo ($12,32 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($58,64 \text{ mg kg}^{-1}$), nota-se que o intervalo de amplitude apresenta um comportamento viável para a aplicação do interpolador.

A distância adotada para a elaboração do variograma, onde foi observada correlação especial entre os dados, foi de 380 m. O variograma experimental, juntamente com os três modelos, e os valores dos parâmetros encontram-se na Figura 26:

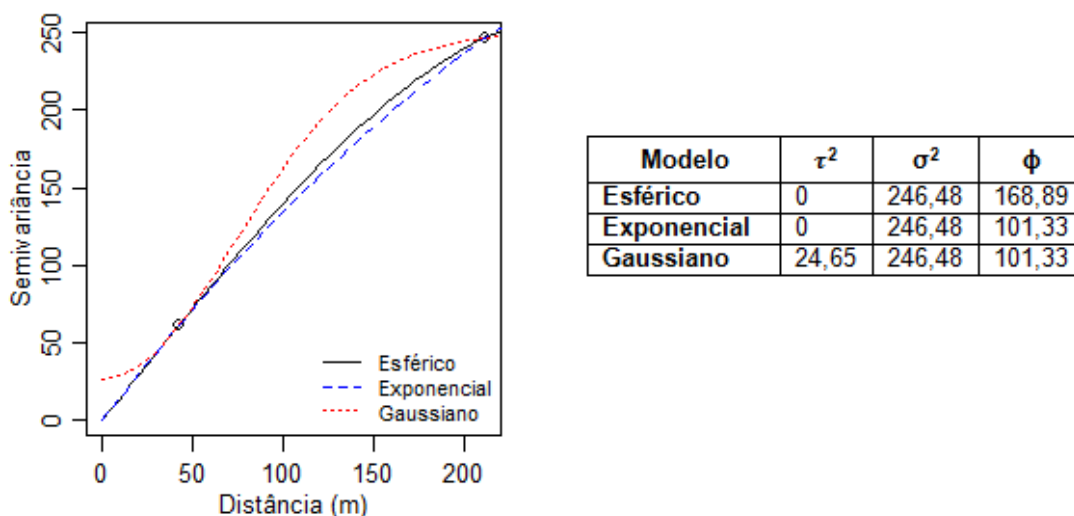


Figura 26 - Variograma experimental para o elemento-traço Zn, com as curvas dos três modelos matemáticos utilizados, e os valores obtidos dos parâmetros.
Fonte: A autoria própria.

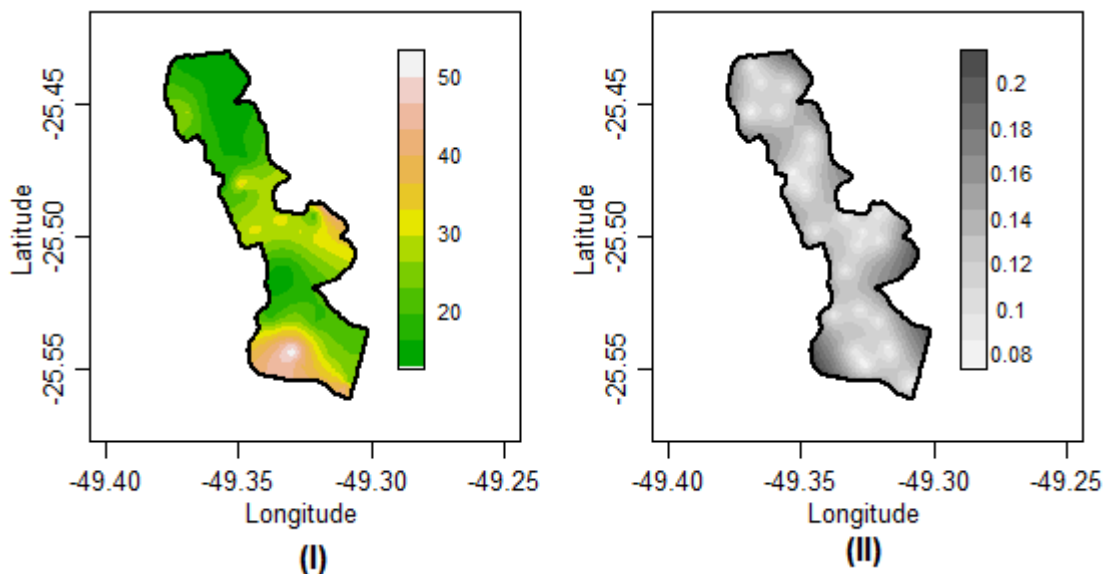
A Tabela 16 contém os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM). O modelo adotado (esférico) apresentou um EM abaixo de zero, um REQM e EQEM próximos de 1, assim como patamar mais elevado que os demais modelos, justificando a adoção deste.

Tabela 16 - Valores obtidos pela validação cruzada, contendo os dados de erro médio (EM), raiz quadrado do erro quadrático médio (REQM) e erro standardizado médio (EQEM) para o Zn.

Modelo	EM	REQM	EQEM
Esférico	-0,2616959	0,8888223	0,7900051
Exponencial	-0,6107248	0,7806444	0,6094056
Gaussiano	-0,2691793	0,9119117	0,8315829

Fonte: A autoria própria.

O modelo esférico também apresentou um maior *range*. Após essas análises, gerou-se o mapa com as concentrações estimadas do elemento-traço Zn para esta região, mostrado na Figura 27, assim como o mapa dos desvios-padrões (II). A legenda à direita do mapa (I) refere-se à variação de concentração de Zn estimada para esta região. A coloração verde escura indica uma menor concentração (abaixo de 20 mg kg⁻¹) e a coloração mais clara, próxima a branco indica concentrações mais elevadas (próximo a 50 mg kg⁻¹).



**Figura 27 - Mapa das estimativas do elemento Zn, utilizando a krigagem ordinária e o modelo esférico (I); Mapa do desvio padrão dos erros das estimativas do elemento Zn (II).
Fonte: Autoria própria.**

Concomitantemente ao mapa de Ni e Cd, destaca-se a região central à direita com os maiores valores de concentração estimada de Zn. Além disso, uma grande região inferior do mapa também apresentou valores elevados deste metal.

No mapa dos desvios-padrões (II), pode ser observado que na localização onde os pontos foram coletados há um desvio de 0,05, e mais distante dos pontos maiores valores de desvio de 0,15.

Comparando todos os mapas obtidos dos elementos-traço, verifica-se uma tendência das maiores concentrações estimadas encontrarem-se na região mais central do mapa, e as menores concentrações estarem dispostas na região superior.

5.4. ANÁLISE GEOESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS DE FERTILIDADE DO SOLO

Utilizando ainda a metodologia geoestatística, foi possível gerar quatro mapas das estimativas de parâmetros da fertilidade do solo, de modo a correlacioná-los com a análise de elementos-traço e verificar visualmente seus comportamentos. A Figura 28 apresenta os mapas de pH em H₂O e KCl, concentração de alumínio e carbono orgânico total, respectivamente.

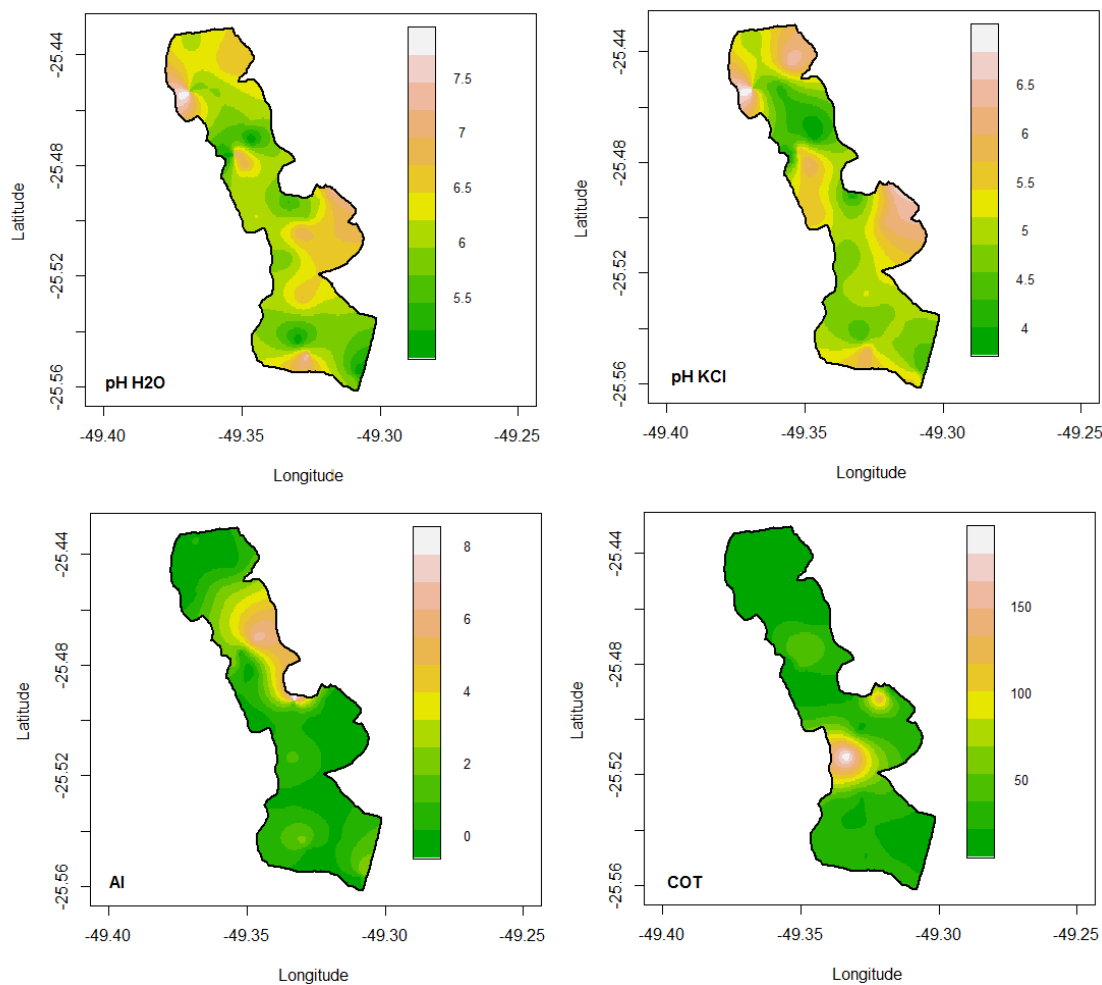


Figura 28 - Mapas geoestatísticos das estimativas de valores de pH em H₂O e KCl, da concentração de alumínio e de carbono orgânico total, respectivamente.
Fonte: Autoria própria.

Segundo Luchese (2002), as medidas de pH obtidas somente em solução aquosa, utilizada neste trabalho, são geralmente de 1 a 1,5 unidades maiores do que o verificado em soluções próximas a superfícies sólidas de solo, onde as reações acontecem. O efeito de diluição é geralmente corrigido medindo-se o pH em uma suspensão de solo em uma solução de sal neutro, como CaCl₂ ou KCl. Portanto, observou-se uma pequena diferença entre os mapas, devido aos valores limites diferentes.

Em geral, cátions de metais pesados são mais móveis sob condições ácidas. Um aumento no pH, como por exemplo por lixiviação, reduz a sua biodisponibilidade. Os solos geralmente têm valores de pH na faixa de 4-8,5, devendo o seu decréscimo à concentração de Al e seu aumento à concentração de CaCO₃, geralmente (ALLOWAY, 1994).

O pH do solo é a principal propriedade química que influencia a solubilidade e a disponibilidade de Zn, Cu e Mn. O aumento do pH do solo incrementa a adsorção desses micronutrientes nos colóides do solo e, assim, diminui sua disponibilidade (MELO; ALLEONI, 2009).

Além disso, Melo e Alleoni (2009) acrescentam que uma solução de solo pode conter, normalmente, de 100 a 200 complexos solúveis, muitos deles envolvendo íons metálicos e ligantes orgânicos. O pH tem papel importante sobre esses complexos, pois a diminuição do pH favorece a formação de cátions metálicos livres e protona os ânions; por outro lado, à medida que o pH aumenta, a formação de complexos metálicos com os ânions CO_3^{2-} e OH^- é favorecida. Como exemplo, tem-se o complexo neutro entre sulfato e cátion metálico divalente (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}).

Os maiores responsáveis pela acidez em solos orgânico-minerais são o H e o Al, sendo o Al o mais importante em solos exceto aqueles com valores de pH muito baixos (<4). O pH do solo afeta significativamente a disponibilidade de nutrientes de plantas e microrganismos. Em pH mais baixos, Al, Fe e Mn ficam mais solúveis e podem ser tóxicos para plantas. Em pH mais elevados, as suas solubilidades decrescem e ocorre precipitação (SPARKS, 2003).

A elevação do pH favorece a hidrólise parcial dos metais divalentes, M(OH)^+ , o aumento do balanço de carga negativa na superfície e a adsorção, irreversível para metais pesados (MELO; ALLEONI, 2009).

Para o Al, destaca-se a região mais superior, à direita, com os maiores valores de concentração estimados. As demais regiões apresentam concentrações estimadas mais baixas, com valores mais próximos de 1 e 0 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Quando comparado aos mapas de pH, verifica-se que nesta região de maiores valores de concentração, encontram-se os menores valores de pH estimados e vice-versa. Isso confirma que o decréscimo de pH é influenciado pelo aumento da concentração de alumínio disponível.

O mapa referente aos valores estimados de carbono orgânico total para esta região apresenta coloração verde escura para valores abaixo de 50 g dm^{-3} e a coloração mais clara, próxima a branco, para valores mais elevados (acima de 150 g dm^{-3}).

Em solos com maior quantidade de matéria orgânica e, conseqüentemente, carbono orgânico total, há uma tendência da formação de complexos

metalorgânicos, encontrados com Al, Mn, Fe, Cu, Cr e Cd. Além disso, solos ricos em matéria orgânica ou tratados com grandes quantidades de resíduos orgânicos apresentam baixas concentrações de Al^{3+} trocável e em solução, diminuindo sua atividade na solução do solo (MELO; ALLEONI, 2009). Isso pode ser verificado quando analisamos a região mais central do mapa em que há duas áreas com valores excedentes de COT, e, em contrapartida, nestas mesmas áreas os valores de alumínio são baixos, próximos à zero $cmol_c\ kg^{-1}$.

Melo e Alleoni (2009) ainda afirmam que para uma condição similar de clima, vegetação e manejo, solos argilosos apresentam tendência a possuir maiores estoques de matéria orgânica que solos arenosos. Isso decorre da maior área superficial específica e quantidade de cargas dos solos argilosos em relação aos solos arenosos. Com isso, verificando a classificação textural das amostras e sua tendência a apresentar maiores teores de argila, confirma-se o pressuposto de que os valores elevados de matéria orgânica encontrada.

Assim, para completar este estudo, estimou-se para a região a dispersão textural de areia e argila. Os mapas (Figura 29) reforçam esta tendência da região apresentar solos mais argilosos; mesmo sendo percebidos picos mais elevados de porcentagem de areia, em sua totalidade, a argila prevalece.

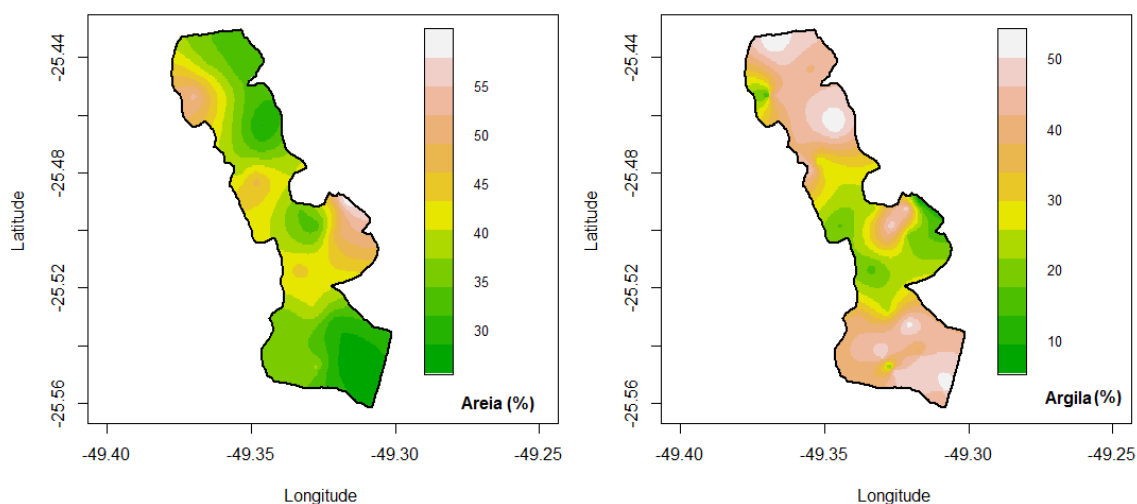


Figura 29 - Mapas geostatísticos das estimativas das porcentagens de areia e argila para a região do bairro CIC.

Fonte: Autoria própria.

6. CONCLUSÃO

Através das análises de solo realizadas e dos resultados obtidos, foi possível afirmar que a região do bairro CIC não está contaminada pelos seis elementos-traço estudados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), de acordo com os valores de prevenção e intervenção previstos pelo CONAMA 420/2009. Um fato que reforça esta ideia são os boletins de qualidade do ar com os índices dentro do aceitável da região. Ainda, com esta Resolução, os solos puderam ser classificados como classe 2; somente uma amostra (CIC-28) mostrou dentro da Classe 3, por causa da presença de Ni ser superior ao VP. Obtiveram-se, também, alguns parâmetros de fertilidade do solo (pH, Al, Ca, Mg, COT, matéria orgânica).

De modo geral, o pH dos solos analisados apresentou-se levemente ácido; COT, matéria orgânica, alumínio e cálcio foram parâmetros considerados altos; já magnésio foi verificado como sendo muito alto. É importante um estudo e caracterização do solo, pois a relação elemento-traço e reações do solo dependem das características do mesmo. Além disso, o presente trabalho apresentou valores similares a trabalhos de referência, tanto na região do CIC, como em Curitiba.

A utilização da geoestatística permitiu modelar um fenômeno natural de maneira bastante próxima da realidade, de modo que se obtiveram mapas da dispersão de concentração, os quais vêm sendo bastante utilizados por trabalhos do mundo inteiro. É um excelente veículo de tomada de decisão, tanto na parte de qualidade do solo quando na verificação, monitoramento ambiental, sem necessidade de grande investimento em amostragem. Os mapas geoestatísticos também permitiram uma melhor visualização desta dispersão, além de apresentarem uma maneira alternativa de análise destes mesmos dados. Os parâmetros de fertilidade também puderam ser mapeados, de modo a prever seu comportamento no bairro CIC, assim como indicar correlações através dos mapas com as dispersões dos elementos-traço.

Por fim, como sugestão para trabalhos futuros, seria possível explorar a região de Araucária, visto que apresenta um grande polo industrial, assim como o bairro CIC. Além disso, pode-se também expandir as análises na própria região do CIC, ampliando o número de amostras coletadas e buscando validar a metodologia contida no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA CURITIBA. **Atividades econômicas, Curitiba, regional CIC (SMF) - 2004 a 2010.**

Disponível em:

<<http://www.agencia.curitiba.pr.gov.br/multimedia/PDF/00000378.pdf>>. Acesso em 02 jul. 2015.

ANDRADE, A.F.M. et al. **Avaliação da influência de zinco, cádmio e chumbo em plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) cultivadas em solo com adição de resíduo siderúrgico.** R. Ci. Rural, 38:229-233, 2008.

ARAUJO, Gustavo Henrique de Sousa; ALMEIDA, Josimar Ribeiro de; GUERRA, Antonio José Teixeira. **Gestão ambiental de áreas degradadas.** 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: Bertrand Brasil, 2012.

ARAUJO, W.S. et al. **Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solos do Brasil.** R. Bras. Ci. Solo, 26:17-27, 2002.

ALLOWAY, B.J. (Ed.) **Heavy metals in soils.** 2.ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

ALMEIDA, Ivo Torres de. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto.** 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-31012002-170628/>>. Acesso em: 02 jul. 2015.

ALMEIDA, Tania Leme de. **Implicações ambientais dos processos de atenuação de lixiviado em locais de disposição de resíduos sólidos urbanos.** 2009. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-25062009-123008/>>. Acesso em: .

ART, Henry W. (Ed.). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais.** São Paulo: Melhoramentos, 1998.

BRADY, Nyle C. **Natureza e propriedades dos solos.** 6 ed. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1989.

BIANCHIN, Liane; BISSANI, Carlos Alberto. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com a aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo.** 2011. 127 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2012.

CAMARGOS, Sânia Lúcia. **Interpretação de Análise do Solo.** Cuiabá, 2005. 11 p.

CHEN, Tao; et al. **Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urbanerural transitional area of Hangzhou, China.** Environmental Pollution, v. 151, p. 67-78, 2007.

CHILÈS, J.P.; PIERRE, D. **Geostatistics: Modeling Spacial Uncertainty.** New York (USA), A Wiley Interscience Publication, 1999.

CLARK, I.; HARPER W. **Practical Geostatistics.** USA, Ecosse North America LIC, 2000.

COSTA, Joaquim Botelho da. **Caracterização e constituição do solo.** 7. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

COSTA, Luiz Antonio de Mendonça. **Fertilidade do solo e nutrição de plantas.** Cascavel, Paraná. 2007.

CRESSIE, N. **Statistics for spatial data.** A Wiley Interscience Publication, New York, 1993.

CSUROS, Maria; CSUROS, Csaba. **Environmental sampling and analysis for metals.** Boca Raton, Fla.: Lewis, 2002.

DRISCOLL, Charles T.; OTTON, James K.; IVERFELDT, Ake. **Trace Metals Speciation and Cycling.** Biogeochemistry of Small Catchments: A Tool for Environmental Research, v.51, p.299-322, 1994.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, RJ. 1997.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. Brasília, DF. 2006.

FAVARIN, J.L.; MARINI, J.P. **Importância dos micronutrientes para a produção de grãos**. Disponível em: <<http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/4462>>. Acesso em 09 set. 2014.

FADIGAS, Francisco de Souza et al . **Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros**. Bragantia, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, Ago. 2002.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-87052002000200008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 02 Jul. 2015.

FADIGAS, Francisco de S. et al . **Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros**. Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande , v. 10, n. 3, p. 699-705, Set. 2006.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662006000300024&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 02 Jul. 2015.

FELIPE, Rogério da Silva. **Características geológico - geotécnicas na formação guabirotuba erosão - movimento s gravitacionais de massa**. MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná Curitiba – 2011. p. 49.

Disponível em:

<http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/Caract_Geol_Geot_formacao_Guabirotuba.pdf> Acesso: 26 de junho de 2015.

FREIRE, Glécia Mesquita. **Caracterização química, física e teores de elementos-traço em solos de diferentes ambientes no rio grande do norte**. 2011. 57f. Dissertação (Mestrado Ciência em do Solo) Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, RN, 2012.

FINZGAR, Neza, JEZ, Erika, VOGLAR, David, LESTAN, Domen. **Spatial distribution of metal contamination before and after remediation in the Meza Valley, Slovenia**. Geoderma.v. 217–218: p. 135–143, 2014.

FREIRE, Glécia Mesquita. **Características química, física e teores de elementos-traço em solos diferentes ambientes no Rio Grande do Norte**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo. Área de concentração: Impactos Ambientais) – Universidade Federal Rural do Semiárido.-- Mossoró, 2011. 56f.

HARPER, Karen; OLIVEIRA, Adriana P. de. **Determinação de elementos-traço em solos e lodos de esgoto por ICP-OES**. Revista Analytica, Junho/Julho 2006, N° 23. Disponível em: <http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/23/art05.pdf> Acesso em: 30 jul. 2014.

IAP (Instituto Ambiental do Paraná). **Boletim de qualidade do ar da estação CIC**. 2014. Disponível em:
<http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Monitoramento/qualidade_do_ar_laptec/IQA_CIC_12_2014.pdf> Acesso em: 02 jul. 2015.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **MANUAL TÉCNICO DE PEDOLOGIA**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2007. 320 p. (Manuais técnicos em geociências, n. 4)

IPPUC (Instituto de Pesquisa Planejamento Urbano de Curitiba). **A Cidade que Queremos: Regional CIC**. 2014. Disponível em:
<http://www.ippuc.org.br/planodiretor2014/arquivos/oficinas/CIC%20-%20A%20CIDADE%20QUE%20QUEREMOS_opt.pdf> Acesso em 02 jul. 2015.

KABATA-PENDIAS, Alina; PENDIAS, Henryk. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2001.

KITANIDIS, P. **Introduction to geostatistics: Applications in hydrogeology**. New York (USA), Cambridge University Press, 1997.

KRÜGER, Cláudio M. **Análise Geoestatística De Dados Meteorológicos Do Estado Do Paraná Utilizando Um Software Livre**. Revista da Vinci, Curitiba, v. 2, n. 1, p. 87-104, 2005.

LADO, Luis Rodríguez; HANNES, Tomislav Hengl; REUTER I. **Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database**. Geoderma, Volume 148, Issue 2, 15 December 2008, Pages 189-199,

LEPSCH, Igo F. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002.

LORENZO, M.L. García-, SIRVENT, C. Pérez-, SÁNCHEZ, M.J. Martínez, RUIZ, J. Molina-. **Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone**. Journal of Geochemical Exploration. v. 113, p. 23-35, 2012.

LUCHESE, E.B.; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo: teoria e prática**. Freitas Bastos Editora. 2a. Ed. Rio de Janeiro. 2002. 159p.

LV, Jianshu et al. **Assessing spatial distribution, sources, and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of the Nansi Lake, Eastern China.** J Radioanal Nucl Chem, v. 299, p. 1671-1681, 2014.

MATHERON, G. **Les variables regionalisées et leur estimation: une application de la théorie des fonctions aléatoires aux sciences de la nature.** Paris. France: Masson, 1965.

MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú (Ed.). **Química e mineralogia do solo.** 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 2 v. (v.2).

MELO, Vander F., BARBAR, Leila C., ZAMORA, Patrício G.P., SCHAEFER, Carlos E., CORDEIRO, Gilcélia A. **Chemical, physical and mineralogical characterization of soils from the Curitiba Metropolitan Region for forensic purpose,** Forensic Science International, Volume 179, Issues 2–3, 6 August 2008, p. 123-134.

MINEROPAR. **Bases de dados geoquímicos disponíveis na Mineropar – Levantamento Geoquímico de Solos do PR.** Disponível em: <<http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=196>>. Acesso em 02 jul. 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº420/2009.** Publicado no DOU nº 249, de 30 dez. 2009, págs. 81-84. 2009.

MONEGO, M. L. C.; Patricia Ramos; NEVES, M. **Avaliação de impacto ambiental de descargas de águas residuais usando uma Metodologia Geoestatística.** RBE. Revista Brasileira de Engenharia. Caderno de Recursos Hídricos, v. 15, p. 57-68, 2010.

MOURA, R.; FIRKOWSKI, O. L. C. de F. (Org.). **Dinâmicas intrametropolitanas e produção do espaço na Região Metropolitana de Curitiba.** Curitiba: Letra Capital Editora, 2009. p. 166-167.

NEZHAD, Mohammad Tahsin Karimi, MOHAMMADI, GHOLAMI, Khosro, Ali, HANI, Abbas, SHARIAT, Mohammad Sediq. **Cadmium and mercury in topsoils of Babagorogor watershed, western Iran: Distribution, relationship with soil characteristics and multivariate analysis of contamination sources.** Geoderma v. 01/2014; p. 219–220:177–185, 2014.

PAYE, Henrique de Sá et al. **Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo**. Rev. Bras. Ciênc. Solo, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 2041-2051, Dez. 2010.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832010000600028&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 02 Julho 2015.

QUEIROZ, Joaquim Carlos Barbosa. **Utilização da geoestatística na quantificação do risco de contaminação por metais pesados, na área portuária de Santana-Amapá**. 2003, 170 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2003. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/102938>>. Acesso em 03 jul. 2015.

RAMALHO, J.F.P.G. et al. **Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana de açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação**. R. Bras. Ci. Solo, 2:971-979, 1999.

RAIJ, B.van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A.,eds. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. p.189-199.

RIBEIRO JR., P., DIGGLE, P. **geoR: a package for geostatistical analysis**. RNEWS, v. 1, 2, p. 15-18, 2001.

SABY, N., ARROUAYS, D., BOULONNE, L., JOLIVET, C., POCHOT, A. (2006). **Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France**. Science of the Total Environment, 367, pp. 212-221.

SALVADOR, J. T.; CARVALHO, T. C.; LUCCHESI, L. A. C. **Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes**. Rev. Acad., Ciências Agrárias Ambientais, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 27-32, jan./mar. 2011.

SECRETARIA MUNICIPAL DO MEIO AMBIENTE. **Diagnóstico – III Versão**. 2010. Disponível em: <<http://multimidia.curitiba.pr.gov.br/2010/00085327.pdf>>. Acesso em: 02 jul. 2015.

SILVA, Penha Souza; OLIVEIRA, Kellen Aparecida Alvarenga de. **A química dos solos**. Centro de Referência Virtual do Professor - SEE-MG. Março, 2009. 16 p. Disponível em: <http://crv.educacao.mg.gov.br/sistema_crv/documentos/md/ef/ciencias/2010-08/md-ef-ci-12.pdf> Acesso em 14 de agosto de 2014 às 15h00

SILVA, Ygor J.A.B. Da. **Métodos de digestão de solos e fertilizantes para análises de metais pesados**. 2012. 41 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2012.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Mapa simplificado de solos do estado do paraná**. Disponível em: <<http://www.sbcs-nepar.org.br/images/nepar/publicacoes/mapa-solo-pr.pdf>> Acesso em 02 jul. 2015.

SPARKS, Donald. **Environmental soil chemistry** 2 ed. Amsterdam; Boston, Academic Press, 2003. 352 p.

STEFFEN, Gerusa Pauli Kist, STEFFEN, Ricardo Bemfica, ANTONIOLLI, Zaida In s. **Contamina o do solo e da água pelo uso de agrotóxicos**. Revista TECNO-LÓGICA, v. 15, n. 1, 2011.

THEODORO, P. S. **Utiliza o da eletrocoagula o no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 2010. 135 p. Disserta o (Mestrado em Engenharia Química), Unioeste Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. **USEPA 3050B, Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/.../hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em 02 jul. 2015.

WACKERNAGEL, 2003 em MONEGO, M. L. C.; Patricia Ramos; NEVES, M. **Avalia o de impacto ambiental de descargas de águas residuais usando uma Metodologia Geoestatística**. RBE. Revista Brasileira de Engenharia. Caderno de Recursos Hídricos, v. 15, p. 57-68, 2010.

ZAMBONE, Gisele. **As indústrias de pequeno porte na Cidade Industrial de Curitiba e suas possibilidades de sobrevivência na reestrutura o industrial**. RA' EGA – O Espaço Geográfico em Análise, v.6. 2002. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs/index.php/raega/article/view/18525>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

ANEXO A – Descrição das amostras coletadas na região bairro CIC, latitude e longitude em UTM e graus.

Amostra	Latitude (N/S)	Longitude (L/O)	Altitude	Latitude (GD)	Longitude (GD)	Observações
CIC 01	664037	7183857	921,7	-25,45326888	-49,36852134	Galpão materiais elétricos
CIC 02	663995	7183815	918,4	-25,45365265	-49,36893382	Ferro velho
CIC 03	663993	7183842	945	-25,45340915	-49,36895699	Monte de terra em frente à casa (entre marginal e contorno)
CIC 04	665982	7180790	920	-25,48073775	-49,34880512	Solo mexido; perto de saída de esgoto, próximo da Cecatto
CIC 05	665419	7180952	930,2	-25,47933834	-49,35442394	Frente Fórum da CIC e Master Brasil Tintas; terreno plano
CIC 06	665616	7181304	953	-25,47613893	-49,35250815	Frente Corte Metal, com grama e próx. Contorno
CIC 07	665578	7181301	936,6	-25,47617025	-49,35288567	Frente Corte Metal, várias samambaias (portão entrada)
CIC 08	667575	7179391	896	-25,49318686	-49,33278894	Frente BioCarb - Agroquímicos Frente BioCarb e Associação dos Catadores (embaixo de árvore seca)
CIC 09	667589	7179445	898,7	-25,49269784	-49,33265643	
CIC 10	667997	7178190	895,2	-25,50398006	-49,32844180	Frente de indústria com pequenas chaminés
CIC 11	669175	7173660	908,1	-25,54473618	-49,31615403	Entrada próxima da Peróxidos (bastante mato)
CIC 12	668260	7173226	925,5	-25,54875812	-49,32520374	Em frente à WHB Fundição (solo com tom cinza)
CIC 13	668184	7173206	925,2	-25,54894730	-49,32595745	Em frente à WHB Fundição (próxima da grade e plantas com fuligem)
CIC 14	668075	7173361	916,3	-25,54756058	-49,32706145	Em frente à WHB Fundição (próxima da grade, solo sem camada cinza)
CIC 15	669968	7172512	949,6	-25,55500762	-49,30811829	Furukawa (muro)
CIC 16	669847	7172316	950,2	-25,55679071	-49,30929749	Frente Reunidas/Metalúrgica Angelin/Pepsico
CIC 17	668032	7175520	903,8	-25,52807711	-49,32775969	Entre marginal e contorno, frente CNH/New Holland/Tintas Renner

Fonte: Autoria própria.

ANEXO A

Amostra	Latitude (N/S)	Longitude (L/O)	Altitude	Latitude (GD)	Longitude (GD)	Observações
CIC 18	668742	7175014	913,4	-25,53256374	-49,32063262	Frente Renner/Bosch (entre Marginal - contorno)
CIC 19	664053	7185776	940,8	-25,43594455	-49,36859573	Próximo a metal Voit - frente Leão Engenharia, próxima a Monjolo
CIC 20	664380	7185057	947,8	-25,44239872	-49,36525734	Frente depósito materiais/ Próximo grade ferro/Região mais residencial
CIC 21	665050	7183849	932,7	-25,45322882	-49,35844854	Rua com muito entulho próximo a barranco, torre de energia
CIC 22	666283	7182671	939,6	-25,46372474	-49,34604405	Próximo a Supermercado Fenix/ Barranco com bastante resíduo
CIC 23	669072	7173964	909,9	-25,54200391	-49,31721719	Fundos Kraft/muito resíduo sobre o solo
CIC 24	667851	7173790	906,0	-25,54371364	-49,32934398	Fundos Momentive Química
CIC 25	667041	7175309	891,3	-25,53009394	-49,33759247	Campo da praça Vila Verde/ Área residencial
CIC 26	667512	7177150	889,9	-25,51342269	-49,33313625	Rua Aracy de C. Guimarães Rosa/calçamento/Região residencial-comercial
CIC 27	668192	7178767	903,8	-25,49874957	-49,32657441	Fundos do Pátio do DETRAN/ Carros com bloqueio judicial
CIC 28	669182	7179790	917,2	-25,48940267	-49,31685646	Entre rua e vala, margem rua/frente ao condomínio industrial Conesul
CIC 29	668767	7179447	911,9	-25,49254610	-49,32094073	Av. das Indústrias, próx. Industrias Omeco; Favorit Aços especiais
CIC 30	668824	7178418	920,9	-25,50182797	-49,32024464	Escola Estadual Monteiro Lobato/ Canteiro central, bastante resíduo
CIC 31	666402	7178813	905,7	-25,49853648	-49,34438377	Próximo vários carros, sucata (Desmanche de carro) - Baixada
CIC 32	666063	7180495	924,0	-25,48339157	-49,34796319	Embaixo do viaduto, entre J.K e Raul Pompeia
CIC 33	666220	7181878	906,5	-25,47089001	-49,34657261	Parque do Software, Canteiro central, embaixo de torres de energia
CIC 34	665431	7184855	950,4	-25,44410545	-49,35478388	Utfpr - Fundos Bloco IJ ; Próximo a bananeiras

Fonte: Aatoria própria.

ANEXO B – PARÂMETROS DE ANÁLISE POR ICP OES

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Coefficiente de determinação (R²)
Cd	214,439	0,999882
Cr	267,716	0,999583
Cu	327,395	0,999899
Ni	231,604	0,999923
Pb	220,353	0,999800
Zn	213,857	0,959175

*Fluxo de plasma: 15 L min⁻¹

**Pressão do nebulizador: 200 kPa

***Potência: 1 kW

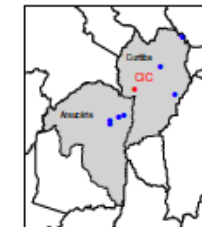
ANEXO C – Exemplo de boletim de Qualidade do ar, para o principal mês de coleta, julho de 2014.

DIA **	TEMP	UMID	IQA							IQA	QUALIDADE DO AR	POLUENTE	HORA	CONC (µg/m³) ***
			SO2	NO2	O3	CO	PM10	MPTS						
1	23,0	*	*	15	*	3	*	21	21	BOA				
2	25,7	*	*	14	*	3	*	27	27	BOA				
3	23,5	*	*	22	*	4	*	28	28	BOA				
4	17,8	*	*	10	*	2	16	15	16	BOA				
5	18,9	*	*	9	*	2	17	15	17	BOA				
6	19,0	*	*	6	*	2	17	15	17	BOA				
7	23,8	*	*	7	*	2	14	15	15	BOA				
8	24,3	*	*	22	*	7	35	37	37	BOA				
9	22,5	*	*	24	*	6	29	33	33	BOA				
10	22,3	*	*	17	*	4	15	15	17	BOA				
11	23,2	*	*	17	*	3	18	18	18	BOA				
12	23,3	*	*	19	*	5	18	20	20	BOA				
13	23,3	*	*	20	*	5	15	16	20	BOA				
14	20,9	*	*	4	*	2	11	13	13	BOA				
15	19,4	*	*	8	*	2	21	18	21	BOA				
16	19,8	*	*	8	*	2	19	18	19	BOA				
17	22,0	*	*	31	*	6	42	45	45	BOA				
18	23,2	*	*	21	*	6	49	51	51	REGULAR	MPTS	NA	81	
19	22,7	*	*	13	*	3	18	19	19	BOA				
20	25,0	*	*	14	*	3	17	18	18	BOA				
21	24,0	*	*	15	*	3	13	13	15	BOA				
22	19,0	*	*	21	*	5	8	7	21	BOA				
23	18,0	*	*	9	*	2	7	7	9	BOA				
24	18,6	*	*	8	*	4	8	8	8	BOA				
25	21,1	*	*	7	*	3	9	8	9	BOA				
26	23,5	*	*	16	*	4	13	13	16	BOA				
27	24,6	*	*	19	*	10	21	23	23	BOA				
28	24,0	*	*	14	*	7	22	21	22	BOA				
29	21,7	*	*	16	*	5	19	19	19	BOA				
30	23,9	*	*	22	*	6	19	21	22	BOA				
31														
Qualidade do AR	Categoria		Impacto											
IQA até 50	BOA		nenhum ou muito pequeno											
IQA entre 51 e 100	REGULAR		apenas em pessoas muito sensíveis											
IQA entre 101 e 150	INADEQUADA		em pessoas sensíveis											
IQA entre 151 e 200	INADEQUADA		em pessoas sensíveis com sensibilidade média, de forma mais acentuada em pessoas sensíveis											
IQA entre 201 e 300	MÁ		em pessoas com sensibilidade média e com efeitos mais graves											
IQA acima de 300	PESSIMA OU CRÍTICA		na população em geral											

Nota:
 O3 - Valor máximo de 1 hora
 NO2 - Valor máximo de 1 hora
 CO - Média de 8 horas
 SO2 - Média de 24 horas
 MPTS - Média de 24 horas
 PM10 - Média de 24 horas
 N/A - Dado não aplicável
 * Dado não disponível
 ** Período de 1 às 24 horas
 *** 25 °C e 1013 mbar

Elaboração do Boletim:
 LACTEC:
 email:lactec@lactec.org.br
 IAP:
 email:oiat@iap.pr.gov.br

Rua Senador Accioly Filho
 nº 3400
 Curitiba



Fonte: IAP, 2014.