



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL URBANA**

GUSTAVO ALONSO MUÑOZ MAGNA

**ANÁLISE DA EXPOSIÇÃO POR CHUMBO E CÁDMIO
PRESENTES EM ALIMENTOS VEGETAIS E GRAMÍNEAS
NO MUNICÍPIO DE SANTO AMARO – BA
CASO DO PASSIVO AMBIENTAL DA COBRAC**

Salvador

2011

GUSTAVO ALONSO MUÑOZ MAGNA

**ANÁLISE DA EXPOSIÇÃO POR CHUMBO E CÁDMIO PRESENTES
EM ALIMENTOS VEGETAIS E GRAMÍNEAS NO MUNICÍPIO DE
SANTO AMARO – BA
CASO DO PASSIVO AMBIENTAL DA COBRAC**

Dissertação apresentada como requisito parcial ao Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental Urbana.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Lemos Machado
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Bagattini Portella

Salvador
2011

M196 Magna, Gustavo Muñoz
Avaliação da exposição por Pb e Cd presentes em
alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro.
Caso do Passivo Ambiental da COBRAC / Gustavo Alonso
Muñoz Magna. – Salvador, 2011.
176 f. : il. color.

Orientador: Prof. Doutor Sandro Lemos Machado

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2011.

1. Metais. 2. Solos - Poluição. 3. Plantas - Efeitos da
poluição. I. Machado, Sandro Lemos. II. Universidade Federal
da Bahia. III. Título.

CDD: 628.5

GUSTAVO ALONSO MUNÖZ MAGNA

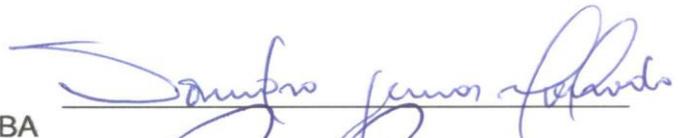
ANÁLISE DA EXPOSIÇÃO POR CHUMBO E CÁDMIO PRESENTES
EM ALIMENTOS VEGETAIS E GRAMÍNEAS NO MUNICÍPIO DE
SANTO AMARO – BA CASO DO PASSIVO AMBIENTAL DA
COBRAC

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental Urbana.

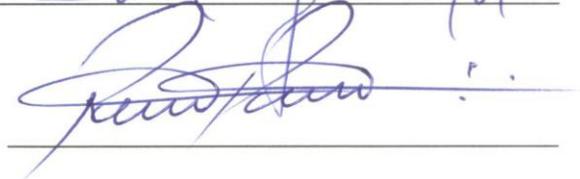
Salvador, 11 de agosto de 2011

Banca Examinadora:

Prof. Sandro Lemos Machado
Universidade Federal da Bahia – UFBA



Prof. Roberto Bagatini Portella
Universidade Federal da Bahia – UFBA



Profa. Cira de Souza Pitombo
Universidade Federal da Bahia – UFBA



Profa. Maria Claudia Barbosa
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ



Aos meus amados pais Erika de las Mercedes Magna Quezada (*in memoriam*)
e Hector Alonso Muñoz Magna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus amados pais pelo apoio incondicional neste sono (sonho) que com sacrifício, perseverança e coragem foi possível alcançar. À minha pátria amada Chile, por ter me formado como pessoa e profissional. Aos meus tios Maria Luz Muñoz Bustamante, Maria Magna Quezada, Cláudia Magna Quezada, Luis Armando Magna Quezada, Eduardo Patrício Magna Quezada y Mario Sepúlveda Arellano pela tranquilidade brindada ao estar longe de casa. Aos meus avós Hector Alonso Muñoz Alfaro, Maria Luz Bustamante Malhue, Luis Armando Magna Olavarria e Maria Quezada por confiar em mim.

Aos meus primos Paola Sepúlveda Magna, Paulina Flores Muñoz, Mauricio Sepúlveda Magna, Bastián López Magna, Felipe Magna Hinojosa Francisco Magna Hinojosa e Tomas Magna Quilodran pela torcida na distância. A Rosevania Cerqueira da Paixão por ter me acompanhado neste processo e pelo apoio incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sandro Lemos Machado, pelo apoio, compreensão e confiança depositada para a realização deste desafio acadêmico. Aos professores Dra. Miriam de Fátima Carvalho e Prof. Dr. Roberto Bagattini Portella pela ajuda fornecida. À banca avaliadora pelas recomendações feitas sobre meu trabalho.

Agradeço também ao pessoal do Laboratório de Geotécnica Ambiental da Universidade Federal da Bahia (UFBA), representado no Sr. Antonio, Jeová e Ricardo. Ao laboratório do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPED). Ao Laboratório de Estudos em Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Católica do Salvador (UCSAL) representado no Wilson Nascimento de Matos e à turma do MEAU 2009 pelo cálido recebimento e por ter tido a oportunidade de percorrer este caminho junto deles.

Agradeço ao Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana por ter me oferecido a possibilidade de cursar o programa. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela ajuda financeira neste trabalho que não teria sido possível sem ela. Ao Brasil por ter me brindado esta oportunidade e entregado uma inesquecível experiência de vida. A população de Santo Amaro e às pessoas entrevistadas no decorrer da pesquisa, que foram de fundamental importância para o desenvolvimento deste estudo.

Muchas Gracias!!

RESUMO

Há décadas o município de Santo Amaro-BA tem sido atingido pela contaminação remanescente causada pelo passivo ambiental da Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC). Antecedentes atualizados expõem a presença de altas concentrações dos metais chumbo e cádmio no solo da área urbana e no entorno da ex fábrica o que confirma a persistência da contaminação na cidade. Esta condição representa um potencial risco sobre a saúde humana devido ao cultivo de alimentos vegetais na área atingida pela contaminação os quais são utilizados e consumidos pela população. Porém o risco sobre a saúde humana que supõe a presença destes contaminantes no solo, não depende somente deste fator. Características próprias do solo e as interações entre os diferentes componentes do mesmo, além da susceptibilidade individual das espécies vegetais, influenciam a ocorrência de processos tais como a mobilidade, transferência e absorção dos contaminantes pelas plantas e sua posterior transferência através da cadeia alimentar até atingir seres humanos. O objetivo do presente trabalho é avaliar as concentrações dos contaminantes Pb e Cd presentes em alimentos vegetais e gramíneas cultivadas na área atingida pela contaminação de solo no Município de Santo Amaro-BA e suas taxas de ingestão pela população. Por tanto, foram selecionadas espécies vegetais mediante os critérios de presença, abundância e consumo potencial pela população para a determinação da concentração dos elementos chumbo e cádmio através de Espectrometria de Absorção Atômica. Avaliou-se a contribuição dos conteúdos no solo para as espécies vegetais mediante a determinação dos fatores de transferência solo-planta e foram determinadas as características físico-químicas, potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (MO) e índice de plasticidade (IP) do solo da área atingida. As variáveis anteriormente mencionadas foram avaliadas através de estatística descritiva e relacionadas mediante a aplicação de estatísticas inferenciais. Estimou-se a exposição através da determinação das doses dos contaminantes por consumo de alimentos cultivados na área. Os resultados obtidos permitiram detectar elevadas concentrações de Pb e Cd nas espécies vegetais avaliadas, superando os valores limites para ambos os contaminantes estabelecidos pela OMS em alimentos vegetais. Não se observou uma grande contribuição dos conteúdos dos contaminantes no solo para os vegetais. As correlações estatísticas permitiram estabelecer associações significativas entre as concentrações de Pb presentes em vegetais e, seu respectivo teor no solo e o pH. As doses de exposição ao Pb e Cd estimadas por consumo alimentar de vegetais podem ser consideradas como elevadas. Pode se concluir que a exposição aos contaminantes de interesse através do consumo alimentar de vegetais supõe um risco para a população que reside na área atingida pela contaminação.

Palavras-chaves: Metais, Contaminação de solo. Absorção pelas plantas. Fatores de transferência solo-planta. Doses de exposição. Riscos.

ABSTRACT

For decades the city of Santo Amaro, Bahia has been affected by the contamination caused by the remaining environmental liabilities of the Brazilian Company of Lead (COBRAC). Current records reveal the presence of high concentrations of lead and cadmium in urban soils as well as around the former factory, thus confirming the persistence of contamination in the city. This condition represents a potential risk to human health due to the cultivation of vegetables in the contaminated area which are used and consumed by the public. However, the risk to human health based on the presence of these contaminants in the soil depends on other factors as well. Characteristics of the soil, the interaction between its different components and the plants, and the particular susceptibility of individual plant species influence the likelihood of processes such as mobility, transfer and absorption of contaminants by plants and subsequent transfer through the food chain to the point of human consumption. The aim of this study is to assess contaminant concentrations of Pb and Cd present in vegetables foods and grasses grown in the area affected by the contaminated soil and their ingestion rates by the human population. Therefore, plant species were selected based on their presence, abundance and potential consumption by the local people in order to determine the concentration of the elements Pb and Cd by Atomic Absorption Spectrometry. We evaluated the contribution of these elements in soil for plants by determining the factors of transfer soil-plant. Moreover we investigated the physicochemical characteristics, hydrogen potential (pH), organic matter (OM) and plasticity index (PI) in soil of affected areas. The variables were evaluated using descriptive statistics and related by applying inferential statistics. Exposure was estimated by determining the doses of contaminants in vegetable foods consumption in the cultivated area. Our results show high concentrations of Pb and Cd in plant species assessed, exceeding the limits for both contaminants established by the World Health Organization (WHO) in plant foods. We did not observe a significant contribution of the content of contaminants in the soil for plants. Statistical correlations allowed us to establish significant associations between concentrations of Pb present in vegetables and their respective content and soil pH. The doses of the Pb and Cd exposure estimated by food consumption of vegetables food can be regarded as high. Therefore, it can be concluded that exposure to these contaminants through consumption of vegetables implies a risk to the population residing in the area affected by the contamination.

Key-words: Metals, Soil Contamination, Uptake by Plants, Transfer Factors soil-plant. Exposure Doses. Risks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Emissões atmosféricas no período de operação da COBRAC.....	7
Figura 2.2 - Síntese da contaminação remanescente de Santo Amaro	9
Figura 2.3 - Escória aterrada nas Ruas e espalhada na área entorno da antiga fábrica	10
Figura 2.4 – Instalações da ex-metalúrgica da COBRAC.....	10
Figura 2.5 - Concentração de emissões atmosféricas frente à concentração de Pb no solo superficial. 13	
Figura 2.6 – Concentrações de Pb encontradas em quintais frente à distancia da chaminé da fábrica . 14	
Figura 2.7 - Escória de chumbo	15
Figura 2.8 - Localização do Município de Santo Amaro	18
Figura 2.9 - Processos que influenciam a dinâmica dos metais pesados no solo	31
Figura 2.10 - Sistema solo-planta e os componentes envolvidos na dinâmica dos metais.....	37
Figura 2.11 - Etapas da avaliação de riscos sobre a saúde humana	43
Figura 3.1 – Levantamento de dados em campo	46
Figura 3.2 - Processo de pesquisa	49
Figura 3.3 - Localização das Ruas Rui Barbosa, Sacramento e área da fábrica.....	50
Figura 3.4 - Planta da Cidade de Santo Amaro com especificações dos pontos de amostragem no solo devido aos estudos das emissões atmosféricas.....	51
Figura 3.5 – Área entorno da fábrica.....	52
Figura 3.6 - Ocorrências de vegetais encontrados nos quintais analisados na Rua Rui Barbosa	53
Figura 3.7 – Diagrama de processo para a determinação de metais em espécies vegetais mediante a técnica de EAA-grafito.....	56
Figura 3.8 – Diagrama do processo para a determinação de metais em solo mediante a técnica de EAA-chama.....	59
Figura 3.9 - Mensuração de pH do solo	60
Figura 3.10 - Simbologia explicativa do diagrama de caixa	63
Figura 4.1 - Teor de Pb em vegetais frente ao Teor de Pb no solo: (A), Teor de Cd em vegetais frente Teor de Cd no solo (B).....	85
Figura 4.2 – Teor de Pb na Acerola frente ao Teor de Pb no solo: (A), Teor de Pb na Aroeira frente Teor de Pb no solo (B)	86
Figura 4.3 – Fatores de transferência solo-planta para Pb em: (A) Gramíneas; (B) Ervas; (C) Frutas frente ao conteúdo total de Pb no solo	87

Figura 4.4 – Fatores de transferência solo-plantas para Cd em: (A) Frutas e (B) Ervas frente ao conteúdo total de Cd no solo	88
Figura 4.5 – Diagrama de caixa para pH (A), matéria orgânica (B) e índice de plasticidade (C).....	93
Figura 4.6 - Teor de Pb nos vegetais frente a teor de Pb no solo	94
Figura 4.7 - Teor de Pb nos vegetais frente ao conteúdo Cd no solo (A) e Zn no solo (B)	95
Figura 4.8 - Teor de Zn nos vegetais frente ao conteúdo Zn no solo	95
Figura 4.9 - Teor de Zn nos vegetais frente ao conteúdo Pb no solo	96
Figura 4.10 - Teor de Zn nos vegetais frente ao conteúdo Cd no solo.....	96
Figura 4.11 - Teor de Cd no solo frente ao conteúdo Pb no solo.....	97
Figura 4.12 - Teor de Zn no solo frente teor de Pb no solo.....	98
Figura 4.13 - Teor de Cd no solo frente teor de Zn no solo	98
Figura 4.14 - Teor de Zn no solo frente teor de Cd em vegetais.....	99
Figura 4.15 - Teor de Pb nos vegetais frente ao pH do solo	101
Figura 4.16 - Teor de Pb nos vegetais frente à matéria orgânica do solo.....	102
Figura 4.17 - Teor de Zn nos vegetais frente ao pH do solo	103
Figura 4.18 - Teor de Zn nos vegetais frente à matéria orgânica do solo	103
Figura 4.19 - Teor de Pb no solo frente ao pH.....	104
Figura 4.20 - Teor de Pb no solo frente ao conteúdo de matéria orgânica (A) e índice de plasticidade (B)	104
Figura 4.21 - Teor de Cd no solo frente ao pH.....	105
Figura 4.22 - Teor de Cd no solo frente à matéria orgânica.....	105
Figura 4.23 - Teor de Zn no solo frente ao pH.....	106
Figura 4.24 - Teor de Zn no solo frente à matéria orgânica (A) e índice de plasticidade (B).....	106
Figura 4.25 - Doses de ingestão de Pb e Cd por consumo de frutas	111
Figura 4.26 - Doses de ingestão de Pb e Cd por consumo de ervas	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Concentração de chumbo e cádmio em amostras de frutas.....	11
Tabela 2.2- Valores de ingestão diária para Pb de referência e estabelecidos pela OMS/FAO	23
Tabela 2.3- Valores de ingestão diária para Cd de referência e estabelecidos pela OMS/FAO	26
Tabela 2.4-Biodisponibilidade dos metais pesados sob diferentes condições de solo	35
Tabela 2.5-Fatores que afetam a absorção de Cd pelas plantas	35
Tabela 3.1 - Conjunto de dados da matriz correlações A – Pb solo e Pb vegetais.....	66
Tabela 3.2 - Conjunto de dados matriz de correlações A.....	67
Tabela 3.3 - Frequência e seleção de número de amostras em função dos valores orientadores para Pb em solo	70
Tabela 3.4 - Frequência e seleção de número de amostras em função dos valores orientadores para Cd em solo	70
Tabela 3.5 - Conjunto de variáveis matriz de correlações B	71
Tabela 4.1 - Conteúdos de chumbo e cádmio encontrados em espécies vegetais cultivadas nos quintais da Rua Rui Barbosa e Sacramento	78
Tabela 4.2 - Conteúdo de chumbo e cádmio encontrados em gramíneas da área de externa da fábrica.....	80
Tabela 4.3 - Conteúdo médio de chumbo e cádmio encontrados em gramíneas reportados por Costa (2001) e o Atual estudo (2011)	80
Tabela 4.4 - Conteúdos de Pb e Cd determinados no solo de quintais da localidade de Oliveira dos Campinhos.....	81
Tabela 4.5 - Conteúdos de chumbo e cádmio encontrados em espécies vegetais cultivadas nos quintais de Oliveira dos Campinhos	81
Tabela 4.6 - Comparação dos conteúdos de chumbo encontrados em espécies vegetais cultivadas em quintais da Rua Rui Barbosa e Oliveira dos Campinhos.....	82
Tabela 4.7 - Comparação do conteúdos de cádmio encontrados em espécies vegetais cultivadas em quintais da Rua Rui Barbosa e Oliveira dos Campinhos.....	83
Tabela 4.8 - Fatores de transferência solo-planta para Pb e Cd de espécies vegetais cultivadas em quintais com horta da Rua Rui Barbosa e Sacramento	84
Tabela 4.9 - Fatores de transferência solo-planta para Pb e Cd encontrados em gramíneas da área externa da fábrica	85
Tabela 4.10 - Resumo estatístico dos conteúdos dos contaminantes avaliados presentes em solo nas duas matrizes de dados.....	89
Tabela 4.11 - Resumo estatístico dos conteúdos dos contaminantes avaliados presentes em vegetais nas duas matrizes de dados.....	90

Tabela 4.12 - Resumo das expressões matemáticas obtidas da análise da matriz A.....	100
Tabela 4.13 - Resumo das expressões matemáticas obtidas da análise da matriz B.....	107
Tabela 4.14 – Variáveis de estudo para estimação das doses de exposição.....	110
Tabela 4.15 - Doses de exposição ao Pb e Cd por consumo alimentar de frutas.....	111
Tabela 4.16 - Doses de exposição ao Pb e Cd por consumo alimentar de ervas.....	112
Tabela 4.17 - Índice de perigo por consumo de alimentos vegetais da área de estudo.....	113

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	4
1.1.1	Objetivo Geral	4
1.1.2	Objetivos Específicos	4
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	6
2.1	HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM SANTO AMARO	6
2.1.1	Presença de Pb e Cd em vegetais de Santo Amaro	10
2.1.2	Presença de Pb e Cd no solo de Santo Amaro	12
2.1.3	Escória de chumbo	14
2.1.4	Chumbo no sangue da população de Santo Amaro	15
2.1.5	Cádmio no sangue da população de Santo Amaro.....	16
2.2	CARACTERIZACAO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO	17
2.2.1	Município de Santo Amaro	17
2.2.2	Antecedentes sobre o solo da área de estudo	19
2.3	CONTAMINANTES DE INTERESSE E SUA TOXICOLOGIA	20
2.3.1	Chumbo (Pb)	20
2.3.2	Cádmio (Cd)	23
2.4	VALORES PERMITIDOS NOS ALIMENTOS VEGETAIS PELO COMITÊ CODEX ALIMENTAR (FAO/OMS) E OUTRAS INSTITUIÇÕES.....	26
2.5	CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR METAIS	27
2.5.1	Formas de apresentação dos contaminantes no solo e sua disponibilidade relativa... ..	29
2.5.2	O solo como regulador da disponibilidade dos metais para as plantas.....	30
2.5.3	Mobilidade dos contaminantes no solo e características físico – químicas de importância.....	32
2.5.4	Relação entre o conteúdo de metais no solo e o conteúdo de metais nos vegetais ...	36
2.6	RELAÇÕES DOS METAIS PESADOS COM O SISTEMA SOLO-PLANTA	37
2.6.1	Absorção de metais pelas plantas	38
2.7	FATORES DE TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA	41
2.8	AVALIAÇÃO DE RISCOS SOBRE A SAÚDE HUMANA	42
3	METODOLOGIA	45
3.1	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	45
3.2	CAMPANHAS EM CAMPO	46

3.2.1	Área de estudo	50
3.2.2	Seleção dos alimentos vegetais e gramíneas objeto de estudo	52
3.3	ANÁLISE LABORATORIAL.....	54
3.3.1	Determinação do conteúdo de Pb e Cd em alimentos vegetais e gramíneas.....	54
3.3.2	Acondicionamento e preparo de amostras de solo para análise química	57
3.3.3	Ensaio para a determinação dos metais Pb e Cd no solo	57
3.3.1	Preparação de amostras de solo para determinação de pH, MO e IP	60
3.3.2	Determinação do pH do solo	60
3.3.3	Determinação de matéria orgânica do solo.....	61
3.3.4	Determinação do índice de plasticidade (IP)	61
3.4	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS.....	63
3.4.1	Estatística descritiva	63
3.4.2	Testes de normalidade e transformação linear	64
3.4.3	Relações estatísticas entre os conteúdos de metais (Pb,Cd,Zn) presentes em vegetais e características físico-químicas do solo	64
3.4.4	Seleção de dados para a matriz de correlações B. Relações estatísticas entre características físico-químicas do solo, teores de metais no solo e vegetais.....	68
3.4.5	Estatística inferencial.....	71
3.5	ANÁLISE DE RESULTADOS	73
3.5.1	Concentrações de Pb e Cd nas espécies vegetais e solo.....	73
3.5.2	Seleção e determinação dos fatores de transferência solo-planta.....	74
3.5.3	Estimação de doses de ingestão para Pb e Cd e avaliação da exposição.....	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1	AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd EM ALIMENTOS VEGETAIS E GRAMÍNEAS.....	78
4.2	DETERMINAÇÃO DOS FATORES DE TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA	83
4.3	RELAÇÕES ESTATÍSTICAS ENTRE CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd PRESENTES EM VEGETAIS, TEORES NO SOLO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS DO SOLO	89
4.3.1	Análise estatística descritiva das concentrações em vegetais e solo (Matriz de correlações A e B).....	89
4.3.2	Matriz de correlações B - Análise estatística das características físico-químicas do solo	90
4.3.3	Diagramas de dispersão.....	93
4.3.4	Correlações estatísticas.....	107
4.4	ESTIMAÇÃO DAS DOSES DE EXPOSIÇÃO PARA Pb E Cd E AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO.....	109
4.4.1	Doses de exposição para Pb e Cd por consumo alimentar de vegetais.....	110
4.4.2	Índice de perigo	113

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
	REFERÊNCIAS	117
	APÊNDICE A - QUESTIONÁRIO PARA A DETERMINAÇÃO DE FREQUÊNCIA DE VEGETAIS EM QUINTAIS DA ÁREA DE ESTUDO.....	122
	APÊNDICE B - TABELAS.....	125
	APÊNDICE C - ANÁLISE DESCRITIVA E TESTES DE NORMALIDADE DAS VARIÁVEIS DE ESTUDO.....	139
	APÊNDICE D - PROTOCOLO PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS CHUMBO E CÁDMIO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	156

1 INTRODUÇÃO

Os vegetais constituem uma parte importante da dieta da população humana devido ao seu conteúdo de carboidratos, proteínas, vitaminas, minerais e elementos traços essencialmente biológicos, entre eles alguns metais (CHARY *et al.*, 2007). Estes elementos são absorvidos pelos vegetais principalmente do solo, que fornece as condições necessárias para seu desenvolvimento e sua posterior utilização. Porém, esta importância no contexto econômico-social, representa ao mesmo tempo, uma potencial via de ingresso, através da cadeia alimentar, de elementos sem uma função biológica conhecida e que estão presentes no solo de forma natural ou por causas antropogênicas.

Estes elementos, tais como o Pb, Cd, Mn, Cu e Cr ocorrem naturalmente no solo em baixas concentrações e algumas vezes em níveis considerados como tóxicos. No entanto, quando estes elementos são derivados de fontes antropogênicas, entram no ambiente seguindo os ciclos biogeoquímicos normais e tendem a se acumular e permanecer nas camadas superficiais de solo que corresponde à parte biologicamente mais ativa deste compartimento ambiental (ROMERO *et al.*, 2003; VOUTSA *et al.*, 1996). Esta acumulação e persistência de elementos no solo conduzem à alteração do estado químico do solo, modificando sua composição original e produzindo a superação das concentrações normalmente encontradas na natureza, causando a contaminação do meio. Além disso, em contraste com outros contaminantes como os orgânicos, os metais não são degradáveis e, apesar de apresentarem alguma mobilidade no meio ambiente, a contaminação do solo por este tipo de elementos é relativamente estável e persistente ao longo do tempo (BALDRIAN, 2010).

Elementos tais como cobre (Cu), zinco (Zn) e cobalto (Co) desempenham importante papel ecológico sendo essenciais para o crescimento e desenvolvimento de plantas, animais e seres humanos, enquanto outros, como cádmio (Cd) chumbo (Pb) e arsênio (As), não apresentam um papel nas funções biológicas podendo exercer efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera quando se produz a superação de seus níveis de concentração considerados de referência (BALDRIAN, 2010; GALÁN & ROMERO, 2008; ADRIANO, 2006; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Ao superar os níveis considerados como normais ou de referência para uma ou várias substâncias, o solo é denominado como contaminado e pode ser considerado como uma potencial fonte de contaminação para outros meios ambientais mais sensíveis (GALÁN & ROMERO, 2008).

Desta forma, o processo de transferência e acumulação de metais pelas plantas pode acontecer principalmente quando estas se desenvolvem em solos com altos níveis de contaminação, ou seja, quando os níveis considerados de referência são superados, situação que segundo YOON *et al.*, (2006), tende a se agravar ainda mais devido à persistência deste tipo de condição no solo.

Mas, tanto o solo como os vegetais podem agir como importantes barreiras na transferência dos contaminantes para meios mais sensíveis. No caso do solo, características próprias deste, tais como o pH, conteúdo de matéria orgânica, minerais de argila, capacidade de troca catiônica, entre outros, influenciam na retenção, acumulação e mobilidade dos metais neste meio. Da mesma forma, as plantas absorvem e acumulam os contaminantes primeiramente e principalmente nas raízes, sendo posteriormente transportados a diferentes partes do seu interior, de forma diferenciada, dependendo das características específicas de cada espécie vegetal. Quando os contaminantes são acumulados em quantidades excessivas pode se produzir a morte das espécies. Estas condições podem evitar em parte a transferência de elementos tóxicos para níveis tróficos superiores tais como animais e seres humanos através do consumo alimentar.

Elementos tais como o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd) são considerados tóxicos para plantas, animais e seres humanos, representando um risco para a saúde humana quando são acumulados pelas plantas e consumidos pela população em quantidades suficientemente altas durante longos períodos de tempo (GALÁN & ROMERO, 2008).

Segundo Chary *et al.*, (2007) citando Oliver (1997) são amplamente conhecidos os problemas sobre a saúde que podem ser desenvolvidos como resultado da excessiva acumulação no corpo humano dos metais Pb e Cd presentes na dieta alimentar. Os principais efeitos tóxicos dos contaminantes nos seres humanos vão desde danos nos rins e sistema nervoso central, o menor desenvolvimento cognitivo e intelectual até a acumulação progressiva nos ossos, dependendo do tipo de exposição (aguda ou crônica). Com respeito à população suscetível, as crianças podem absorver e reter maior quantidade de contaminantes devido às diferenças fisiológicas e metabólicas em comparação aos adultos, sendo mais vulneráveis aos efeitos tóxicos dos contaminantes (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Desta forma, a transferência dos metais desde o solo para espécies vegetais e posteriormente seres humanos é multifatorial, expondo a complexidade da relação.

Há mais de cinco décadas o Município de Santo Amaro-BA, localizado no Recôncavo Baiano, a 72 km de Salvador-BA, foi e continua sendo atingido pela contaminação remanescente causada pela Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), o que provocou o deterioramento acumulativo e progressivo no tempo dos recursos naturais, ecossistemas e da qualidade de vida da população, gerando um passivo ambiental de grandes proporções.

Resultados especificamente sobre a presença dos metais Pb e Cd em vegetais desenvolvidos na área atingida foram apresentados em 1991, revelando um quadro preocupante em Santo Amaro nesse período (CARVALHO, 2005). Cunha & Araújo (2001) e Costa (2001) reportaram antecedentes sobre a presença de elevadas concentrações dos contaminantes de interesse em espécies vegetais na mesma área.

Da mesma forma, no ano 2003 um estudo de avaliação de risco sobre a saúde humana na localidade foi desenvolvido pelo Ministério de Saúde, comprovando a exposição da população vizinha e dos ex-trabalhadores da COBRAC aos metais chumbo, cádmio e arsênio

Os conteúdos atuais dos contaminantes Pb e Cd no solo da área impactada pelo passivo ambiental da COBRAC foram expostos e analisados no trabalho desenvolvido por Rabelo (2010). Os antecedentes confirmam a persistência da contaminação residual por metais no solo de quintais do município e na área do entorno da fábrica.

Em função dos antecedentes históricos e atuais reportados sobre a persistência da contaminação no solo, vegetais e seres humanos, se faz necessário determinar se a ingestão de alimentos vegetais cultivados na área urbana e no entorno da cidade de Santo Amaro corresponde a uma rota de exposição ativa e de relevância aos contaminantes Pb e Cd.

O presente trabalho está constituído de cinco capítulos e quatro apêndices. No primeiro capítulo se apresenta a introdução ao projeto, expondo o propósito e os objetivos a serem alcançados.

No segundo capítulo se apresenta o referencial teórico do estudo, tendo como principais conteúdos o histórico da contaminação ambiental no município, as características dos contaminantes de interesse e seus efeitos sobre a saúde humana, os valores permitidos nos alimentos vegetais, a contaminação de solo e o enfoque de avaliação de riscos.

O capítulo terceiro traz a descrição detalhada da metodologia adotada no presente trabalho, expondo as diferentes atividades realizadas em campo e em laboratório, além das técnicas de análise para a geração dos resultados.

No capítulo quatro são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa.

Finalmente no capítulo cinco, são realizadas as considerações finais do projeto.

No apêndice A se apresenta o questionário utilizado na investigação de campo. O apêndice B expõe as tabelas em extenso dos principais resultados da presente pesquisa. No apêndice C, são expostos os testes de normalidade realizados nas variáveis de estudo e as análises estatísticas descritivas na integra. Enfim no apêndice D é exposto o protocolo utilizado para a determinação de metais em vegetais e solo mediante a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar as concentrações dos contaminantes Pb e Cd presentes em alimentos vegetais e gramíneas cultivadas na área atingida pela contaminação de solo no Município de Santo Amaro-BA e suas taxas de ingestão pela população mediante a estimativa das doses de exposição aos contaminantes.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Quantificar a contribuição das concentrações de Pb e Cd presentes no solo e sua transferência para as espécies vegetais.
- Estudar e identificar as diferentes relações entre as concentrações dos contaminantes de interesse presentes nos vegetais estudados, com seu respectivo conteúdo no solo e as características próprias do solo da área impactada.

- Estimar as doses de ingestão de Pb e Cd por consumo alimentos vegetais cultivados na área pela população mais susceptível.

As atividades desenvolvidas para se atingir as metas acima permitiram avaliar a exposição por Pb e Cd presentes em alimentos vegetais na área impactada pelo passivo ambiental da COBRAC, delineando a importância da rota de exposição pela ingestão de alimentos vegetais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM SANTO AMARO

Nas últimas cinco décadas o município de Santo Amaro-BA, foi e continua sendo atingido pela contaminação remanescente causada pelo passivo ambiental da COBRAC. Citando Anjos (2003), dois complexos minérios metalúrgicos para produção de ligas de chumbo foram instalados no Brasil na década de 50, um no vale do Ribeira, divisa entre os estados de São Paulo e do Paraná, e outro no estado da Bahia, compreendendo as minas de chumbo no sudoeste do estado e a metalúrgica, localizada no recôncavo baiano. As minas e o beneficiamento do chumbo denominavam-se mineração Boquirá e a metalúrgica intitulava-se Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC). A mineração começou sua produção em 1956.

Neste contexto, segundo Machado *et al.*, (2004), o caso da contaminação por metais no município de Santo Amaro, começou em 1956 quando a COBRAC foi instalada na cidade. A usina da COBRAC funcionou durante o período de 1956 a 1993 na região, produzindo entre 11.000 e 32.000 Mg de chumbo por ano (MAZONI & MINAS, 2009).

FUNASA (2003) mencionando Oliveira (1977) assinala que, desde sua instalação, esta metalúrgica foi alvo de denúncias da população, principalmente rural (pecuaristas e agricultores), que reclamava dos primeiros sinais da contaminação, evidenciada pela morte de animais, inclusive bovinos e eqüinos nas áreas adjacentes à fábrica. Por solicitação de um grupo de pecuaristas, o Dr. Hans F.K. Dittimar realizou os primeiros estudos na área, elaborando um relatório técnico, no qual responsabilizava a COBRAC pela contaminação do solo, ar, água e pela morte do gado.

Segundo Ribeiro *et al.*, (2003), o processo de beneficiamento do chumbo baseava-se na obtenção do óxido de chumbo (PbO) por meio de ustulação oxidante da galena ou sulfeto de chumbo (PbS), seguida das operações de sinterização e redução do óxido de chumbo a Pb metálico. O processo tem como sub-produto, escórias, que são originadas com adição de fluxantes durante a etapa de redução com o objetivo de remover as impurezas do banho metálico. As escórias sobrenadam o banho metálico e podem arrastar considerável quantidade de metal durante o vazamento. Escórias típicas da metalurgia do chumbo contêm até 4% em peso de PbO e traços de cádmio (Cd), antimônio (Sb) e arsênio (As).

A escória resultante do processo de beneficiamento do chumbo foi utilizada e disposta de diversas formas durante o período de operação da fábrica. Entre as décadas de 1960 e 1970, por exemplo, a escória de chumbo, por ser um material granular e de boa capacidade de suporte, foi utilizada na pavimentação das ruas do centro da cidade. Este exemplo foi seguido por diversos moradores, que utilizaram a escória nos quintais de suas casas e pátios de escolas. Quando não utilizada, a escória foi disposta sem que nenhuma medida fosse tomada de forma a diminuir a disponibilidade de seus metais para o meio ambiente. O volume de escória disposto sob a pavimentação das ruas e em quintais de casas e escolas foi de aproximadamente 55.000 m³, enquanto que para a área próxima à fábrica estimou-se um volume de 180.000 m³ (MACHADO *et al.*, 2003).

Em 1980, resíduos de escória eram visíveis nas casas de 43% das 592 crianças de 1-9 anos, residentes a menos de 900 m da fundição. Em 1985, a escória era visível nos domicílios de 27% das 250 crianças investigadas; 12% do solo das casas destas crianças tinham concentrações de chumbo superiores a 10.000 mg/kg (SILVANY-NETO *et al.*, 1985).

Além da inadequada disposição e utilização da escória, a área foi atingida com intensidade por emissões atmosféricas produto da operação por 33 anos da fábrica. Estas emissões, foram acumulativas e emitiram principalmente material particulado composto por metais Pb, Cd, As e Zn. Na Figura 2.1 pode-se observar as emissões atmosféricas da fábrica em seu período de operação.



Fonte: Carvalho (2008).

Figura 2.1: Emissões atmosféricas no período de operação da COBRAC

Com relação aos principais impactos ambientais da metalúrgica Mazoni & Minas (2009) destacam:

- A utilização da água proveniente da lixiviação e /ou solubilização da escória e da vegetação pelos animais que pastam no local provoca o processo de bioacumulação e posteriormente migração na cadeia alimentar persistindo no homem.

- Desvalorização econômica dos terrenos do entorno da ex metalúrgica e a impossibilidade de utilização da área para outros empreendimentos.
- Impacto negativo no vetor de crescimento urbano da cidade de Santo Amaro, entre outros motivos, em função da metalúrgica ter comprado a maioria das terras do seu entorno.
- Com o abandono das suas atividades, a metalúrgica causou o desemprego de seus funcionários os quais não eram aceitos em outras empresas.
- Elevadas concentrações de chumbo e cádmio em sedimentos e moluscos de todo ecossistema ao norte da Baía de Todos os Santos.
- Problemas de saúde nas pessoas envolvidas no processo (dores articulares, problemas respiratórios, complicações pulmonares, renais, cardiovasculares, músculo-esqueléticas, do sistema nervoso, entre outros).
- Concentrações de chumbo que representam o mais alto valor encontrado em terrenos de indústrias de processamento de metais além de valores muito elevados de cádmio.

Já em 2003, a Coordenação de Vigilância Ambiental (CGVAM) da FUNASA/MS patrocinou um amplo estudo sobre a contaminação em Santo Amaro, usando metodologia da ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, dos EUA). O Relatório confirmou a gravidade da situação.

Na Figura 2.2 se apresenta uma síntese da contaminação remanescente de Santo Amaro, identificando suas causas.

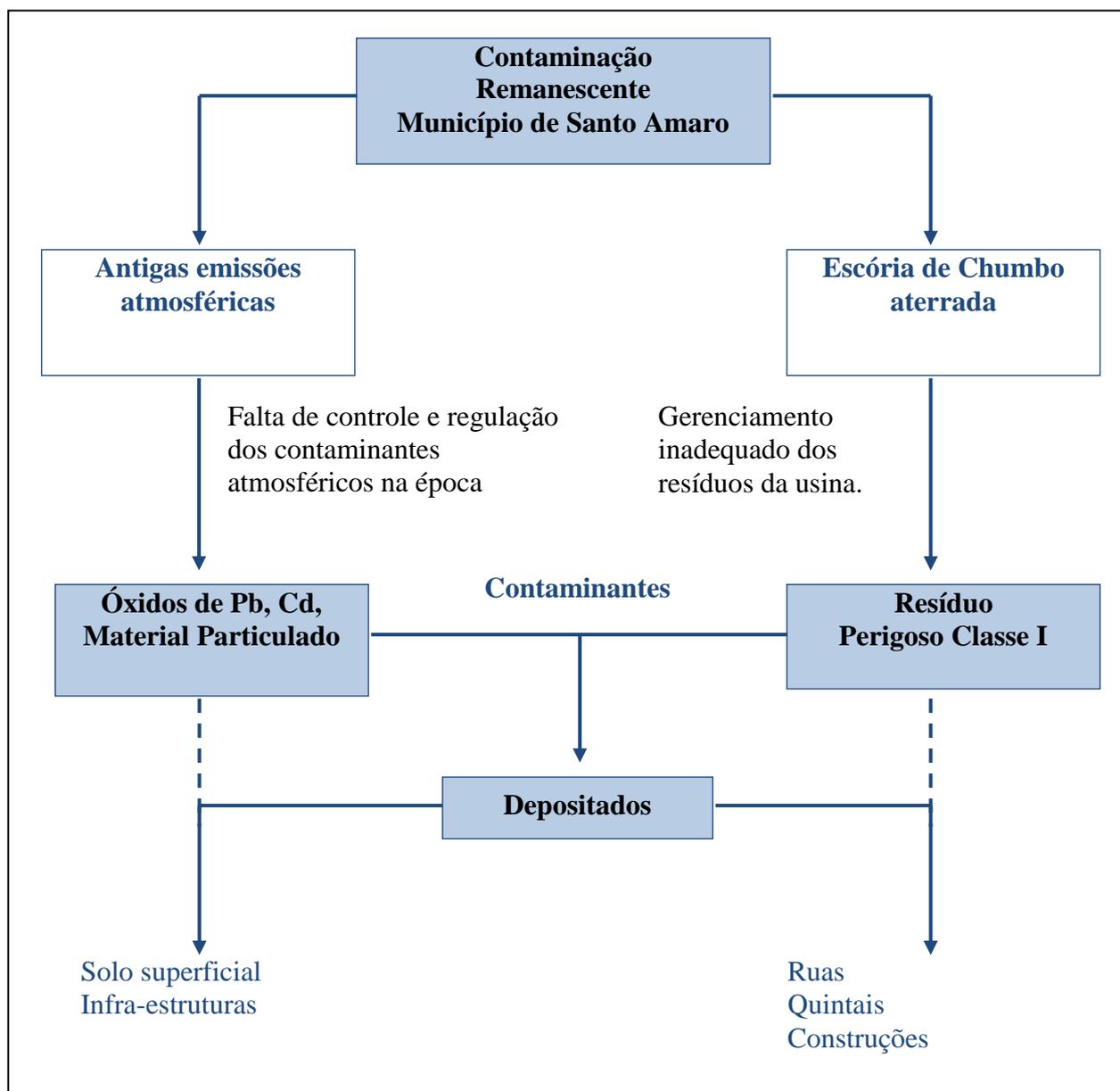


Figura 2.2 - Síntese da contaminação remanescente de Santo Amaro

As causas da contaminação por metais em Santo Amaro obedecem a uma conduta irresponsável por parte da metalúrgica no gerenciamento do resíduo gerado, além da falta de conhecimento por parte do poder público da época sobre a periculosidade da escória.



Fonte: GEOAMB, 2009.

Figura 2.3 - Escória aterrada nas Ruas e espalhada na área entorno da antiga fábrica

Na Figura 2.3 pode se apreciar a presença de escória aterrada na Rua Rui Barbosa e a facilidade de encontrar o resíduo espalhado na área entorno da fábrica.



Fonte: GEOAMB, 2009.

Figura 2.4 – Instalações da ex-metalúrgica da COBRAC

Na Figura 2.4 pode se observar o abandono das instalações da ex-metalúrgica. Mesmo nesta condição se comprova a existência de desenvolvimento de trabalhos como por exemplo a extração de cana cultivada na área entorno da fábrica.

2.1.1 Presença de Pb e Cd em vegetais de Santo Amaro

Resultados sobre a contaminação por metais de hortas e flora comestível, principalmente hortaliças folhosas foram apresentados em 1991, revelando um quadro preocupante em Santo Amaro nesse período (ROCHA *et al.*, 1991, *apud* CARVALHO, 2005).

Posteriormente Cunha & Araújo (2001) apresentaram antecedentes sobre as concentrações dos metais chumbo e cádmio em espécies vegetais reportando valores mínimos e máximos nas faixas de 11,9-12,6 mg/kg para o Pb e 1,84-1,91 mg/kg para o Cd. Na Tabela 2.1 se apresentam os conteúdos reportados por Cunha & Araújo (2001)

Tabela 2.1 - Concentração de chumbo e cádmio em amostras de frutas

Vegetal	Pb (mg/kg)	Cd(mg/kg)	Localização
Mamão	12,5	1,91	Com casca - área da COBRAC
Jenipapo	12,7	1,94	Área da COBRAC
Mandioca	15,2	2,7	Com casca — área da COBRAC
Mandioca	13,0	1,94	Sem casca — área da COBRAC
Goiaba	12,6	1,85	Com casca — área da COBRAC
Goiaba	11,9	1,87	Sem casca — área da COBRAC
Manga	12,2	1,88	Com casca — área da COBRAC
Manga	12,2	1,84	Sem casca — área da COBRAC

Fonte: FUNASA (2003), modificado pelo autor, 2009.

Observa-se que já nesse período (1991) elevadas concentrações de chumbo e cádmio nas amostras de frutas e tubérculos considerando que os valores permitidos pelo Comitê Codex Alimentar da Organização Mundial da Saúde (OMS) correspondem a 0,05 mg/kg e 0,1 mg/kg para cádmio e chumbo respectivamente.

FUNASA (2003) expõe resultados obtidos por Tavares e Carvalho (1992), indicando teores de Pb e Cd encontrados em alimentos vegetais cultivados dentro do raio de 1 km da fábrica. Os valores detectados apresentaram concentrações de chumbo de até 215 mg/kg e de cádmio de até 11,8 mg/kg. As maiores concentrações foram encontradas nos vegetais folhosos e as menores em frutas. No caso das gramíneas o estudo realizado por Cunha & Araújo (2001) na área da COBRAC apresentou concentrações de 85,0 mg/kg e de 41,3 mg/kg, para chumbo e cádmio, respectivamente. Segundo o relatório da FUNASA (2003) as concentrações encontradas por Costa (2001) foram menores, com valores de 30,2 mg/kg para Pb e 1,23 mg/kg para Cd.

2.1.2 Presença de Pb e Cd no solo de Santo Amaro

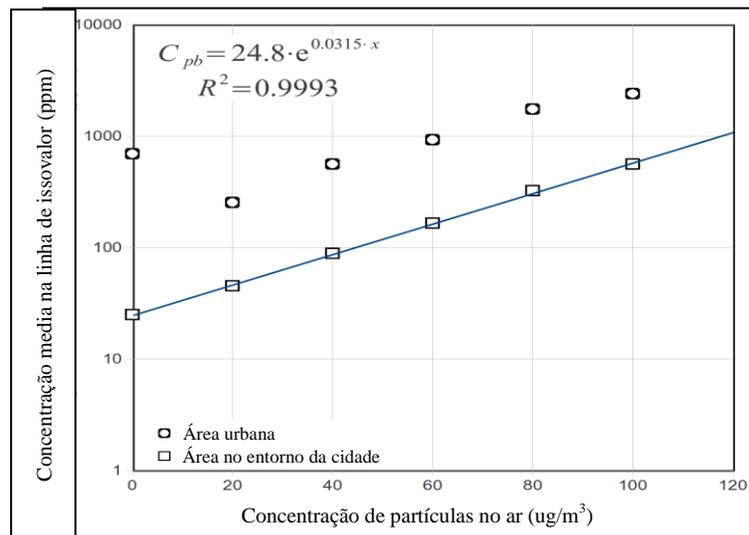
No que tange às concentrações de Pb e Cd no solo, de acordo com Anjos (2003), foram encontrados valores de concentração de chumbo no solo superficial de até 8.000 mg/kg, com valores de concentração de cádmio de até 120 mg/kg, na área do entorno da fábrica.

Resultados expostos por Machado *et al.*, (2004), para as camadas mais superficiais de solo, expõem altos valores de concentrações para o chumbo, cádmio e zinco (1900, 270, e 20 mg/l, respectivamente), os quais reduzem mais de 10 vezes a partir da profundidade de 1,0 m. O autor menciona que para profundidades superiores a 1,5 metros, os valores de concentração de chumbo no solo são menores ou iguais a 30 mg/l, podendo ser considerados como de referência, principalmente se levando em conta o caráter altamente argiloso do material e sua alta atividade. Os valores máximos de concentração de chumbo, cádmio e zinco foram de 13.000 mg/kg, 200 mg/kg e 6.500 mg/kg respectivamente.

Contudo, a alta concentração de metais na superfície do solo, embora diminua a importância da contaminação por via sub-superficial (contaminação da água de subsuperfície), acaba por potencializar os riscos à saúde humana ligados à presença da escória e solo superficial severamente impactado, seja na área do entorno da fábrica ou na área urbana. Assim, a entrada do chumbo e cádmio na cadeia alimentar, a aspiração de poeira de solo contaminado e a geofagia aparecem como formas de exposição prioritárias a serem debeladas em Santo Amaro (MACHADO *et al.*, 2002).

Conteúdos atuais dos contaminantes Pb e Cd no solo da área impactada pelo passivo ambiental da COBRAC (quintais e área externa da fábrica) foram expostos no trabalho desenvolvido por Rabelo (2010). Os antecedentes confirmam altos teores dos contaminantes e persistência da contaminação por metais no solo de quintais do município e na área externa da fábrica em um raio de 4,0 km aproximadamente. Das análises realizadas em 223 amostras de solo superficial (20 centímetros de profundidade) na Rua Rui Barbosa, aproximadamente 80% apresentaram valores acima do valor orientador para investigação por chumbo (300 mg/kg) em áreas residenciais e 50% apresentaram concentrações acima do valor orientador para investigação industrial (900 mg/kg) estabelecido pela resolução CONAMA N°420/2009. O valor da concentração média obtida para chumbo foi de 1316,24 mg/kg e para cádmio o valor correspondeu a 7,4 mg/kg. Além disso, 70 % dos moradores da Rua não tinha conhecimento do uso de escória nos quintais de suas casas.

Rabelo (2010) ainda confirma a influência das antigas emissões atmosféricas da fábrica nos atuais valores de concentração encontrados no solo superficial para os contaminantes Pb e Cd. As antigas emissões atmosféricas no período de operação da fábrica foram simuladas e relacionadas com os atuais conteúdos dos contaminantes detectados no solo. Mediante esta simulação foram desenhadas linhas de isovalores de concentração no ar e 8 (oito) eixos que intersectam as linhas desenhadas abrangendo um área de 5 Km aproximadamente. Na figura 2.5 se apresenta a relação entre as antigas emissões atmosférica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar) e os atuais teores dos contaminantes no solo (mg/kg) da área impactada, diferenciando os valores para a área urbana e no entorno da área da fábrica (excluindo o primeiro eixo). Se apresenta o resultado para o contaminante chumbo.



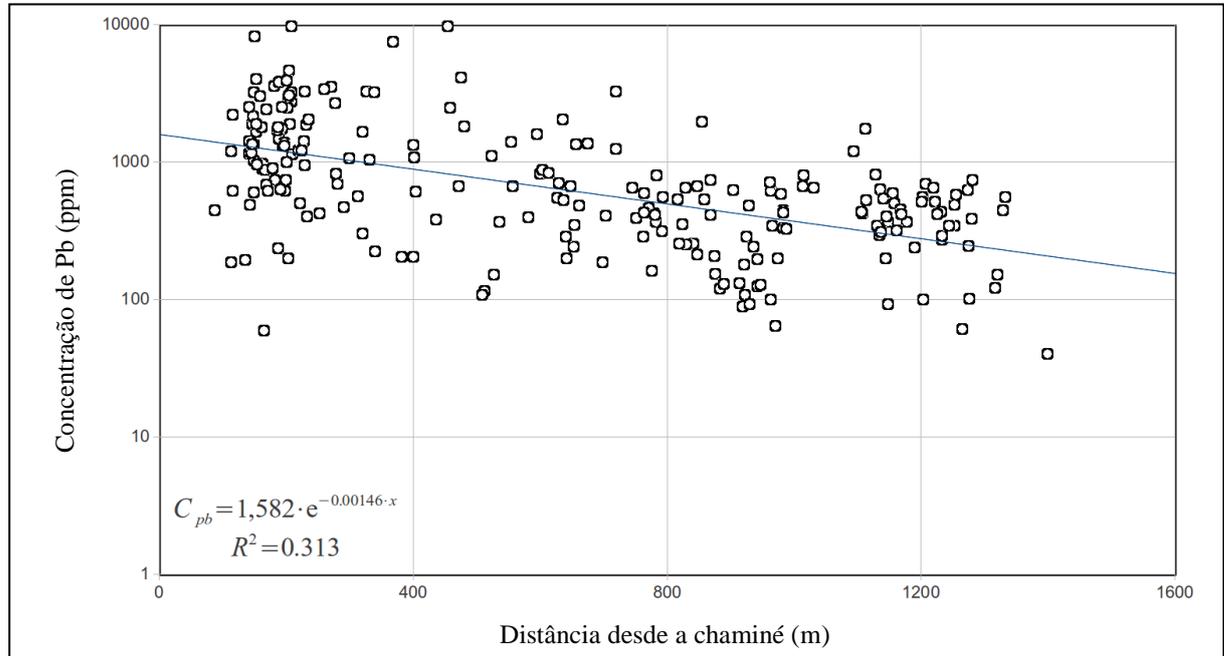
Fonte: Rabelo (2010)

Figura 2.5 - Concentração de emissões atmosféricas frente à concentração de Pb no solo superficial.

Segundo Rabelo, da análise da relação pode-se apreciar o acréscimo nos valores de concentração de Pb no solo ao aumentar as concentrações do contaminante no ar. Observa-se que os teores do contaminante são mais elevados na área urbana que no entorno da cidade. A autora menciona que este fato provavelmente está relacionado à presença da escória na zona urbana, que como já relatado anteriormente, foi usada para a pavimentação de ruas e aterros de quintais. A mesma acredita que a circulação de veículos e pessoas nesses locais, gere uma quantidade significativa de poeira com altos teores de chumbo e cádmio, que acaba por se depositar no solo superficial da área urbana. Para o cádmio esta tendência foi menos pronunciada.

Concentrações de Pb no solo superficial de quintais em função da distância da chaminé da fábrica é apresentada na Figura 2.6.

Na Figura pode-se observar que a dispersão dos valores de concentração de Pb encontradas em quintais é pronunciada e a tendência na diminuição dos mesmos com a distância da chaminé não é tão evidente.



Fonte: Rabelo (2010)

Figura 2.6 – Concentrações de Pb encontradas em quintais frente à distância da chaminé da fábrica

Este fato, confirma a influência da escória nos atuais valores de concentração de Pb no solo de quintais. Segundo Rabelo (2010), para o cádmio o comportamento foi diferente, não observando a influência tão marcada da escória nos valores do contaminante no solo superficial de quintais.

2.1.3 Escória de chumbo

A escória é o sub-produto da fundição do minério obtida no processo de purificação de metais. Pode ser considerada uma mistura de óxidos metálicos, mas também pode conter sulfatos metálicos e átomos de metais na sua forma elementar.

Segundo Machado *et al.*, (2004), a composição química média obtida para a escória, usando a técnica de fluorescência de raios X apresentou cerca de 32,5% de SiO₂; 4,19% de Al₂O₃; 5,02% de MgO; 0,74 de SO₃; 18,90% de CaO; 1,10% de MnO; 7,68% de ZnO; 3,78% de PbO; 24,4% de Fe₂O₃ e 1,69% de outros compostos. Estes valores são coerentes com

resultados anteriores obtidos por Anjos (1998), os quais apresentaram valores de SiO_2 (20 a 25%), FeO (28 a 35%), CaO (15 a 20%), Pb (1 a 3%), Zn (8 a 12%), S (1 a 3%) e Cd (25%).

Resultados expostos por Anjos (2003) e Machado *et al.*, (2004) demonstram que a escória é um resíduo perigoso classe I, conforme norma brasileira (NBR) 10.004/1987. Esta conclusão é decorrente das concentrações de Pb e Cd , nos extratos de lixiviação da escória. Na Figura 2.7 se apresenta a escória de chumbo que é possível encontrar nos arredores da fábrica.



Fonte: GEOAMB, 2009.

Figura 2.7 - Escória de chumbo

2.1.4 Chumbo no sangue da população de Santo Amaro

Segundo Carvalho (2005) um amplo estudo epidemiológico realizado em 1980, revelou que o nível médio de chumbo no sangue (PbB) das 642 crianças que residiam a menos de 900 m da indústria era de $59,1 \mu\text{g/dL}$, decrescendo para $36,9 \mu\text{g/dL}$ em 1985, após a adoção de medidas de controle impostas pela autoridade ambiental do Estado. Carvalho (2005) assinala que aproximadamente 22% das crianças eram filhas de trabalhadores da fundição, característica associada ao aumento médio de 19% dos níveis de chumbo no sangue. Em 1985, este aumento era de 17% (SILVANY-NETO *et al.*, 1985).

Um inquérito na população infantil da área, realizado em 1991, revelou que os níveis da proteína zincoprotoporfirina (ZPP) continuavam substancialmente mais elevados em relação às de crianças de Salvador (CARVALHO *et al.*, 1997).

No último estudo realizado por Costa (2001), os níveis de chumbo no sangue de crianças de 1 a 5 anos de idade, residentes a menos de 1 km da fábrica, revelou um nível médio de PbB igual a 17,1 $\mu\text{g/dL}$, variando de 2,0 a 36,2 $\mu\text{g/dL}$. Segundo Costa (2001), estes valores encontram-se entre os mais elevados do mundo. 87% destas crianças apresentavam PbB maior que 10 $\mu\text{g/dL}$, valor limite recomendado pelo *Center for Disease Control* (CDC). Cabe destacar que as crianças com idades entre 1 e 2,5 anos foram as que apresentaram os níveis de PbB mais elevados.

Costa (2001) afirma ainda que no período de 1980 e 1985 ocorreu uma importante redução de 53,7% e entre 1980 a 1998 a redução foi de 70,9% nos níveis de chumbo no sangue das crianças estudadas.

2.1.5 Cádmio no sangue da população de Santo Amaro

Segundo Carvalho *et al.*, (1989), em 1980, 96% das 396 crianças residentes a menos de 900 m da fundição tinham concentração de cádmio no sangue acima de 1 $\mu\text{g/dL}$ valor considerado normal e de referência

Da mesma forma, dados no mesmo ano revelam que os níveis de cádmio no cabelo de 263 crianças, residentes a menos de 900 m da fábrica, aumentaram significativamente em relação ao aumento das concentrações de cádmio no solo/escória do domicílio. Foi estimado o aumento de 0,024 mg/kg no nível médio de cádmio no cabelo para cada 1 mg/kg de aumento na concentração de cádmio no solo/escória domiciliar (CARVALHO *et al.*, 1989).

Antecedentes mais atuais de cádmio no sangue são apresentados por Costa (2001), reportando um valor médio de 1,50 $\mu\text{g/dL}$. No estudo realizado por Costa (2001) 52,3% das crianças avaliadas excederam o valor de 1 $\mu\text{g/dL}$ para CdB, valor considerado normal e de referência pelo *Center for Disease Control* (CDC).

2.2 CARACTERIZACAO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO

2.2.1 Município de Santo Amaro

O município de Santo Amaro se localiza no Recôncavo Baiano a 72 km de Salvador, possui uma população de 57.811 habitantes (IBGE, 2010) em uma área de 518 km² (BRASIL, 2009). Faz limites com os municípios de Conceição do Jacuípe, São Sebastião do Passé, São Francisco do Conde, Saubara, Cachoeira, São Gonçalo dos Campos, Amélia Rodrigues e Feira de Santana (figura 2.8). Com economia em torno do setor terciário¹ possui clima predominantemente seco a sub-úmido e úmido a sub-úmido, com uma pluviosidade média anual de 1000 a 1600 mm e temperatura média anual de 25,4°C (ANJOS, 1998; BRASIL, 2009).

O produto interno bruto municipal é de 202,96 (R\$ Milhão) correspondendo a 0,22% do PIB do estado. O produto interno bruto percapita é de 3.322,96 reais (IBGE, 2005). O Índice de desenvolvimento humano do município (IDHM²) corresponde a 0,684 considerado como médio, um índice de Gini³ de 0,44% e uma incidência de pobreza de 42,27% (IBGE, 2003).

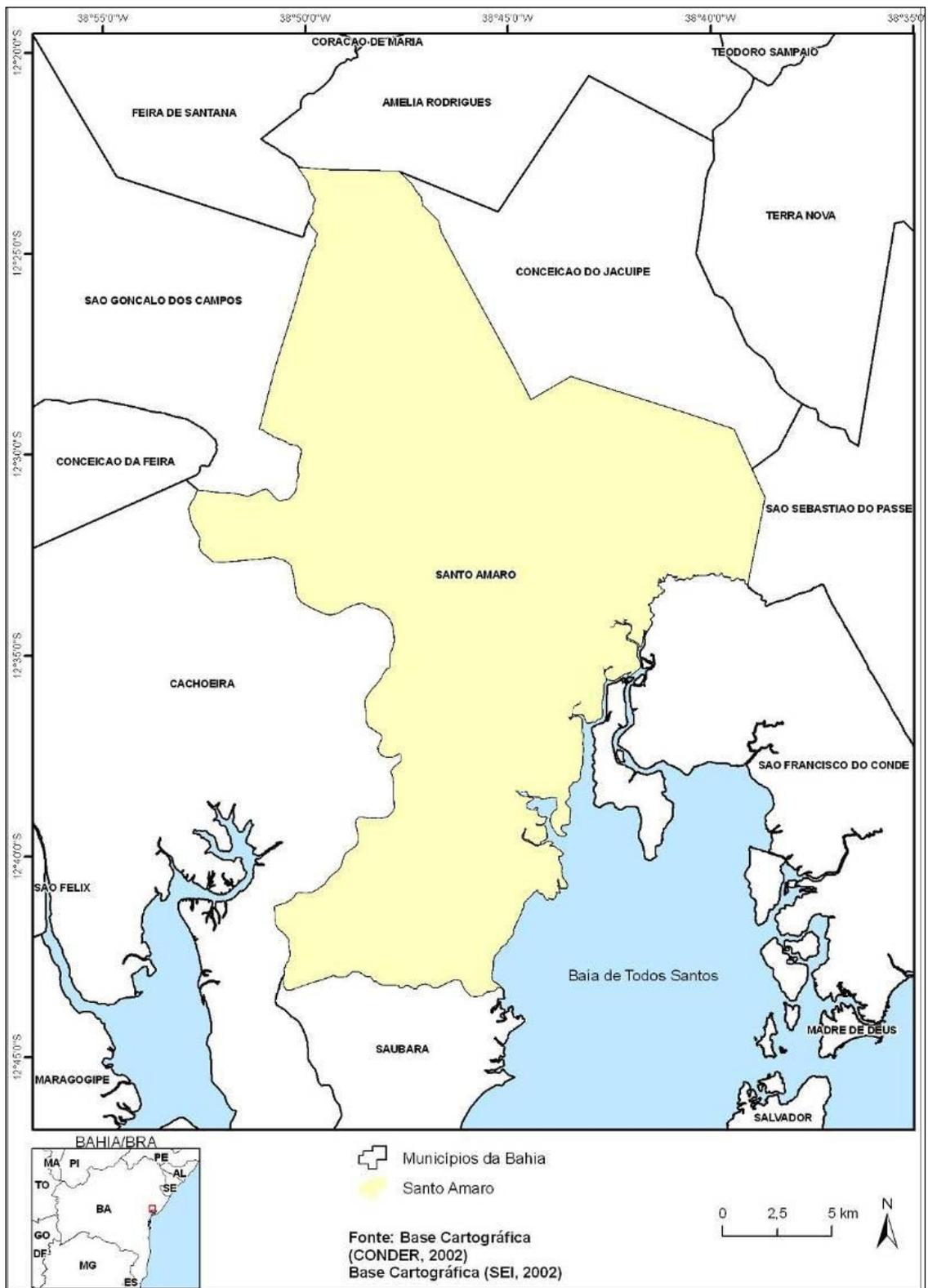
Segundo o relatório do perfil territorial do Recôncavo (Secretaria de Planejamento do Governo da Bahia, 2006), as principais culturas do município correspondem o abacaxi com 2.348 frutos, banana com 27.995 Mg/ano, cacau com 622 Mg/ano, cana de açúcar com 326.250 Mg/ano e maracujá com 1.589 Mg/ano.

Na Figura 2.8 se apresenta a localização do município de Santo Amaro e os municípios com quem faz limites.

¹ O setor terciário da economia pode-se entender como aquelas atividades que atendem certas necessidades específicas e cujo produto não tem expressão material como os serviços de transporte, lazer, etc.

² IDHM é obtido pela média aritmética simples de três subíndices, referentes a Longevidade (IDH-Longevidade), Educação (IDH-Educação) e Renda (IDH-Renda). O IDH é uma maneira padronizada de avaliação e medida do bem-estar de uma população.

³ Segundo o PNUD o índice de Gini mede o grau de desigualdade existente na distribuição de indivíduos segundo a renda domiciliar per capita. Seu valor varia de 0, quando não há desigualdade (a renda de todos os indivíduos tem o mesmo valor), a 1, quando a desigualdade é máxima (apenas um indivíduo detém toda a renda da sociedade e a renda de todos os outros indivíduos é nula).



Fonte: Brasil, 2002

Figura 2.8 - Localização do Município de Santo Amaro

2.2.2 Antecedentes sobre o solo da área de estudo

Antecedentes relevantes para o presente estudo referentes à caracterização de solo da área são expostos por Machado *et al.*, (2004), o autor caracteriza o solo de Santo Amaro como um solo residual de folhelho, de alto potencial expansivo, denominado popularmente de Massapê. Propriedades geotécnicas médias foram determinadas por Machado *et al.*, (2004) para o solo da área da fábrica, expondo que aproximadamente 100% do solo passa na peneira #200, que este apresenta um valor médio de 63% de fração argila e uma permeabilidade de 10^{-8} cm/s. Os valores para os limites de liquidez (WL) e plasticidade (WP) são altos (WL=78,7%; WP= 27,7%) e o índice de plasticidade médio (IP) apresentou um valor de 51% sendo o solo classificado pelo Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS) como CH (argila de alta plasticidade).

Estas características particulares deste tipo de solo dificultam o avanço da frente de contaminação por advecção. A sua alta atividade faz com que eles apresentem uma elevada capacidade de retenção de contaminantes confirmando uma elevada capacidade de atenuação natural frente à contaminação (MACHADO *et al.*, 2004) e protegendo os mananciais de água locais.

Da mesma forma, ensaios realizados pelo Projeto Purifica (2002) demonstraram a alta capacidade de adsorção de metais deste tipo de solo. Foram observados resultados de valor máximo de adsorção previsto para o solo em torno de 1,3% de chumbo (13.000 ppm ou mg/kg), um valor extremamente alto segundo Machado *et al.*, (2004). O mesmo autor, explica para que se tenha uma idéia mais clara da capacidade de atenuação do solo de Santo Amaro, a partir dos valores obtidos para os parâmetros da isoterma de Langmuir e considerando-se uma concentração de chumbo de 100 mg/kg na solução, prevê-se uma concentração de 1.951 mg/kg de chumbo no solo, o que indica um valor de coeficiente de particionamento K_d de 19,51. Considerando-se um valor de porosidade média para o solo de 0,51 e uma densidade seca média de $1,35 \text{ g/cm}^3$, o valor de coeficiente de retardo se determinou em $R = 52,7$ o que reflete a elevada capacidade de atenuação natural do solo tipo massapé (MACHADO *et al.*, 2002).

2.3 CONTAMINANTES DE INTERESSE E SUA TOXICOLOGIA

Baseado no enfoque da avaliação de risco, os contaminantes de interesse são os compostos químicos específicos do local de risco selecionados para uma avaliação posterior sobre seus efeitos potenciais na saúde. No presente trabalho os contaminantes de interesse foram identificados como o Pb e Cd principalmente pela suas características de toxicidade e persistência no solo. Intawongse & Dean (2006) citando Wolnik *et al.*, (1983) afirmam que o Pb e Cd são elementos que impõem uma preocupação maior devido ao potencial de toxicidade à sua acumulação nas plantas, animais e seres humanos podendo ser tóxicos para os organismos, mesmo em pequenas quantidades.

2.3.1 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal tóxico de ocorrência natural no solo e plantas, mas sem função biológica conhecida. Algumas propriedades tais como excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade, alta opacidade aos Raios X e gama, reação eletroquímica com ácido sulfúrico e estabilidade química no ar, solo e água determinam sua importância comercial e ampla aplicação na indústria (ATSDR, 2007).

Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007), vegetais cultivados em solos não contaminados apresentam níveis de Pb relativamente estáveis, com conteúdos até 1 mg/kg. Por outro lado, vegetais folhosos e gramíneas geralmente expõem quantidades relativamente maiores de Pb.

Outros antecedentes sobre Pb presentes em vegetais comestíveis são reportados na Espanha por Castell *et al.*, (2007) indicando um valor médio de 0,013 mg/kg. O valor médio estimado corresponde a um estudo realizado entre 2005 e 2007 em alimentos incluídos na dieta da população de Catalunha, Espanha.

2.3.1.1 Antecedentes sobre Pb em seres humanos

Segundo a ATSDR (2007) existem diversos fatores que determinarão se a exposição ao chumbo é prejudicial. Estes fatores incluem as doses, duração e a maneira da entrada em contato com o contaminante. Além disto, deve-se considerar a idade, sexo, dieta, características pessoais, estilo de vida, condições de saúde e a exposição a outras substâncias (ATSDR, 2007).

Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) citando Li (2000) mencionam que o conteúdo de referência médio de Pb em tecidos humanos foi estimado em 1,7 mg/kg, encontrando-se na faixa de 0,18 a 11 mg/kg. No que diz respeito aos teores do contaminante presentes em fluidos, valores médios foram estabelecidos por Becker *et al.*, (2002) em 20 ug/L (2,0 ug/dL) para o sangue (valor estabelecido em crianças) e 17 ug/L (1,7 ug/dL) para urina (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

A ingestão de chumbo produto da dieta alimentar foi estimada em 440 ug/dia (1987). Valores inferiores e mais atualizados no ano 1996 são reportados na Alemanha com 128 ug/dia. Esta diminuição nos valores pode ser explicadas pelas diferentes medidas adotadas no mundo para a redução das fontes de contaminação por Pb e os diferentes tipos de dietas dos locais estudados (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

No caso do Brasil, Santos *et al.*, (2004), apresentam antecedentes sobre ingestão de Pb por consumo de alimentos vegetais na cidade de Rio de Janeiro, sendo o valor médio estabelecido de 28 ug/dia (0,028 mg/dia).

Castell *et al.*, (2007) apresentam antecedentes obtidos no estudo da dieta da população de Catalunha, Espanha. A ingestão diária de Pb presente na dieta da população adulta foi estimada em 20,63 ug/dia, sendo 2,08 ug/dia a ingestão por consumo de alimentos vegetais. A ingestão diária do contaminante por adolescentes e crianças foi determinada na faixa de 20,63 ug/dia e 25,37 ug/dia respectivamente. Resultados de ingestão referidos a peso corporal nos mesmos foram estimados em 0,37 ug/kg/dia e 1,05 ug/kg/dia. Em relação às doses, a maioria dos estudos mencionam um valor de ingestão médio de chumbo através dos alimentos de aproximadamente 1,0 ug/kg/dia (ATSDR, 1999).

Por outro lado, valores do nível toxicológico de segurança definido pela Comissão Codex Alimentar (2001-2003) determinam uma ingestão semanal provisória tolerável (ISTP⁴) de 25 ug/kg/semana ou 3,5 ug/kg/dia para o chumbo como contaminante em alimentos.

A *American Council on Science and Health (1995)* reporta que adultos podem absorver aproximadamente entre 5 e 15% da ingestão de Pb, sendo que somente 5% é retido pelo organismo. Crianças podem absorver e reter maior quantidade de Pb devido às diferenças fisiológicas e metabólicas, absorvendo aproximadamente 50% do contaminante na dieta alimentar, enquanto os adultos absorvem aproximadamente 10% (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

A absorção de Pb pelos seres humanos é função das formas do elemento e o tipo de dieta. Por exemplo, quando a dieta é baixa em elementos tais como Fe, Ca e proteínas, a absorção do contaminante é maior (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Por outro lado, o corpo humano não pode diferenciar entre o Pb e Ca, desta forma a maioria do contaminante é acumulado (90% absorvido pode ser acumulado).

Uma vez ingressado no organismo o sangue distribui o chumbo aos órgãos e tecidos (fígado, rins, pulmões, cérebro, músculos e o coração). Depois de várias semanas, a maior parte do chumbo se mobiliza e acumula nos ossos e dentes. O chumbo que não é acumulado é excluído do corpo mediante os mecanismos de excreção na urina e nas fezes. As crianças, que corresponde à população mais susceptível, absorvem aproximadamente 50% da quantidade de chumbo que ingerem, estimando-se que aproximadamente 73% do chumbo que entra no corpo das crianças se acumula nos ossos podendo lá permanecer durante décadas. Por outro lado, aproximadamente 99% da quantidade de chumbo que entra no corpo de um adulto é excluído pelas vias de excreção mencionadas dentro de duas semanas. Porém somente 32% do chumbo que entra no corpo das crianças é excretado mesmo período. Se a exposição é contínua, haverá uma potencial acumulação de chumbo nos tecidos e especificamente nos ossos (ATSDR, 2007).

A exposição crônica a concentrações relativamente baixas de Pb pode ocasionar danos nos rins, fígado e nos sistemas reprodutor, cardiovascular, imunitário, hematopoiético, nervoso e gastrointestinal. A exposição breve com elevadas quantidades pode ocasionar dores

⁴ ISTP: é o resultado toxicológico utilizado para os contaminantes nos alimentos tais como os metais pesados e que apresentam propriedades acumulativas. O valor representa a exposição humana semanal permissível aos contaminantes, associados de maneira inevitável com o consumo de alimentos considerados saudáveis e nutritivos.

gastrointestinais, anemia, encefalopatias e até a morte. O efeito mais crítico da exposição a concentrações baixas de chumbo é o menor desenvolvimento cognitivo e intelectual da população susceptível (ATSDR, 2007).

Isso é ratificado por Moreira & Moreira (2004a). Segundo os autores, o chumbo afeta adversamente vários órgãos e sistemas, sendo que as alterações subcelulares e os efeitos neurológicos sobre o desenvolvimento parecem ser os mais críticos. As crianças são mais vulneráveis aos efeitos do chumbo por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais.

É importante destacar que possivelmente não exista um valor limite para as concentrações de chumbo no organismo humano onde a partir deste se comece a observar os efeitos adversos na saúde das crianças (ATSDR, 2007).

Na Tabela 2.2 se apresenta o resumo dos valores de ingestão para Pb considerados como referência e os valores limites recomendados pela OMS/FAO (2004)

Tabela 2.2- Valores de ingestão diária para Pb de referência e estabelecidos pela OMS/FAO

Valores de referência para ingestão de Pb (ug/kg/dia)	Valores limites recomendados para Pb (ug/kg/dia)
0,37-1,05 (Castell <i>et.,al</i> , 2001)	3,5 (OMS, 2003)
0,4 (Santos <i>et.,al</i> , 2005)	

*Os valores estabelecidos por Castell *et al*, (2001) estão referidos a crianças e adolescentes; os valores estabelecidos por Santos *et al.*, (2005) estão referidos a adultos.

2.3.2 Cádmio (Cd)

O cádmio é um elemento químico que se encontra naturalmente no ambiente. Na sua forma pura se caracteriza por ser um metal suave e de cor branco prateado. Comumente, não se encontra como metal puro, mas como um mineral, combinado com outros elementos como oxigênio (óxido de cádmio), cloro (cloreto de cádmio) ou o enxofre (sulfeto de cádmio) sendo mais abundante na natureza como óxidos complexos, sulfetos e carbonatos juntamente com o zinco e o chumbo. O cádmio pode mudar para outras formas, mas não desaparece do meio ambiente, sendo persistente. Desta maneira é importante conhecer sua forma para determinar o risco potencial de efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente.

Dentro das aplicações industriais deste elemento pode se destacar a fabricação de baterias, pigmentos, plásticos e combinações com outros metais. As principais fontes de contaminação são a produção, utilização e a eliminação de rejeitos ou resíduos que contém o metal. O aumento do conteúdo no solo pode incrementar a absorção pelas plantas e o potencial risco de transferência dentro da cadeia alimentar. Desta forma, a exposição humana através de culturas agrícolas é susceptível ao incremento do contaminante presente no solo. ATSDR (1999).

Kabata-Pendias & Mukherjee (2007), mencionam que os valores médios de concentrações para Cd no solo são estimados na faixa de 0,06 mg/kg a 1,1 mg/kg, com um valor médio de 0,5 mg/kg.

O cádmio corresponde a um elemento sem uma função biológica conhecida, não sendo necessário para os processos metabólicos dos vegetais, porém é facilmente absorvido pelas plantas representando um sério risco para a saúde humana quando é acumulado por estas e consumido através da dieta alimentar. Concentrações deste contaminante especialmente em alimentos e vegetais comestíveis são de grande preocupação. Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) conteúdos de Cd em alimentos vegetais variam na faixa de 0,005 a 0,40 mg/kg, sendo maiores os teores em vegetais folhosos e raízes. No caso das gramíneas os conteúdos do contaminante encontram-se na faixa de 0,05 a 0,320 mg/kg

A ATSDR (1999) reporta que os níveis médios do cádmio nos alimentos dos EUA encontram se na faixa de 0,002-0,04 mg/kg. Os níveis mais baixos foram reportados em frutas e os mais altos em vegetais folhosos.

Antecedentes mais atualizados sobre Cd presentes em vegetais comestíveis são reportados na Espanha por Castell *et al.*, (2007) expondo um valor médio de 0,007 mg/kg. O valor médio corresponde a um estudo realizado entre 2005 e 2007 em alimentos da dieta da população de Catalunha.

2.3.2.1 Antecedentes sobre Cd em seres humanos

O cádmio corresponde a um dos metais mais tóxicos para os seres humanos, devido principalmente a sua capacidade de interagir com o grupo sulfidrilo (R-SH) alterando o funcionamento de várias enzimas e produzindo mudanças nas proteínas. No ano de 1960, foi

reconhecida no Japão a doença denominada “*Itai-Itai*”, condição que aumentou a preocupação sobre a contaminação ambiental por Cd e seus impactos na saúde humana.

Os principais efeitos tóxicos devido ao excesso de Cd nos seres humanos se relacionam com danos nos rins, hipertensão, enfisema, malformações e diminuição da função reprodutora (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). O Cd pode se acumular nos rins se ingerido em níveis baixos e durante longos períodos de tempo. Se esta acumulação nos rins chega num nível suficientemente alto, pode haver danos renais e deterioramento dos ossos.

Estima-se que os efeitos na saúde das crianças por exposição por cádmio seja similares aos adultos (danos nos rins, pulmões e intestinos). Cabe destacar que o risco potencial de danos sobre a saúde depende da forma de associação do cádmio, quantidade retida pelo organismo e da via de exposição (como a substância foi ingerida ou inalada)

A ingestão do Cd pelos seres humanos acontece principalmente por inalação e consumo de alimentos e bebidas. A principal fonte de Cd presente na dieta em seres humanos é devido ao consumo de alimentos vegetais (acima de 75%) (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007). Nos Estados Unidos uma pessoa comum ingere por dia alimentos com cerca de 30 microgramas (μg) de cádmio, mas só de 1 a 3 μg desse cádmio é absorvido pelo corpo. O fator nutricional, como uma dieta alimentícia pobre em alimentos que contém ferro ou outros nutrientes, provoca uma maior acumulação de cádmio no organismo. A maior parte da substância que entra no corpo acumula-se nos rins e no fígado.

O atual valor da ingestão provisional semanal tolerável (ISTP) corresponde a 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (valor estipulado em 1988 e mantido em 2000, 2003 e 2008). Porém, a maioria dos dados sobre consumo de Cd se apresentam em $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$. Valores para diferentes países são reportados por Kabata-Pendias & Pendias (2001), Japão, 59-113 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$ (valor referente a sítios contaminados), Bélgica, 16-30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$; Suécia, 8-15 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$, e Finlândia, 9-16 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$.

A OMS através do comitê codex alimentar recomenda como ingestão diária tolerável (ISTP) de Cd o valor de 7 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{semana}$ (1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$).

Castell *et al.*, (2007) apresentam antecedentes obtidos no estudo da dieta da população de Catalunha, Espanha. A ingestão diária de Cd presente na dieta da população adulta foi estimada em 17,19 $\mu\text{g}/\text{dia}$, sendo 0,98 $\mu\text{g}/\text{dia}$ por consumo de vegetais. A ingestão diária do contaminante por crianças e adolescentes foi determinada na faixa de 16,21 $\mu\text{g}/\text{dia}$ e 17,58

ug/dia. Resultados de ingestão referidos a peso corporal nos mesmos foram estimados em 0,675 ug/kg/dia e 0,314 ug/kg/dia.

No caso do Brasil, Santos *et al.*, (2004), apresenta antecedentes sobre ingestão de Cd por consumo de alimentos vegetais na cidade de Rio de Janeiro, o valor foi estabelecido em 0,0018 mg/dia (1,8 ug/dia), este valor pode ser considerado baixo em comparação aos valores estabelecidos como toleráveis e os encontrados em outros países. Cabe destacar contudo que os valores são referidos a alimentos saudáveis e nutritivos.

Concentrações de cádmio em tecidos como músculos e rins foram reportadas em seres humanos encontrando-se na faixa de 0,03 até 14 mg/kg respectivamente. Li (2000) citado por Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) apresentam um conteúdo médio de Cd em tecidos de 0,17 mg/kg. Da mesma forma os mesmos autores mencionando Reimann & Caritat (1998) expõe uma concentração média em fluidos humanos tais como o sangue e urina de 0,6 ug/L e 0,9 ug/L respectivamente (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Na Tabela 2.3 se apresenta o resumo dos valores de ingestão para Cd considerados como referência e os valores limites recomendados pela OMS (2003)

Tabela 2.3- Valores de ingestão diária para Cd de referência e estabelecidos pela OMS/FAO

Valores de referência para ingestão de Cd (ug/kg/dia)	Valores limites recomendados para Cd (ug/kg/dia)
0,314-0,675 (Castell <i>et.,al</i> , 2001)	1,0 (OMS/FAO, 2003)
0,02 (Santos <i>et.,al</i> , 2005)	

Os valores estabelecidos por Castell *et al.*, (2001) estão referidos a crianças e adolescentes; os valores estabelecidos por Santos *et al.*, (2005) estão referidos a adultos.

2.4 VALORES PERMITIDOS NOS ALIMENTOS VEGETAIS PELO COMITÊ CODEX ALIMENTAR (FAO/OMS) E OUTRAS INSTITUIÇÕES

A Organização Mundial da Saúde (OMS) através do seu comitê de especialistas em aditivos alimentares (*FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*), Comissão Codex Alimentar (2001-2003) e a Comissão da Comunidade Europeia (2001) estabelecem limites máximos para Cd de 0,2 mg/kg para vegetais folhosos e ervas frescas; 0,1 mg/kg para vegetais com tubérculos e caule comestíveis e 0,05 mg/kg para vegetais não agrupados. Para Pb ambas organizações estabelecem limites máximos de 0,3 mg/kg para vegetais folhosos e

ervas e 0,1 mg/kg para outros vegetais. Especificamente para frutas tropicais e subtropicais variadas de pele comestível e não comestível o nível máximo permitido corresponde 0,1 mg/kg e, no caso de sucos na forma de néctar e prontos para beber o nível corresponde 0,05 mg/kg.

Kachenko & Singh (2006) apresentam valores limites propostos pela *Australian and New Zeland Food Authority* (ANZFA, 2001) para Cd e Pb presentes em todo tipo de vegetais como 0,1 mg/kg.

No caso do Brasil, os limites máximos permitidos em alimentos são estabelecidos pela Agencia Nacional de Vigilância Sanitária mediante a Portaria n° 685/1998 regulamento técnico “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu anexo “Limites Máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”, porém não se especificam valores dos contaminantes Pb e Cd em frutas e ervas, adotando neste trabalho os valores limites estabelecidos pela OMS.

2.5 CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR METAIS

Uma das principais causas da transferência e acumulação de metais pelas plantas corresponde à presença destes elementos em altas concentrações no solo, meio que agrega as condições necessárias para seu desenvolvimento e sua posterior utilização.

Galán & Romero (2008) apresentam valores de conteúdos no solo considerados “normais” para Cd na faixa de 1-2 mg/kg e concentrações “anormais” de até 30 mg/kg. No caso do Pb os valores considerados normais encontram-se entre 10-150 mg/kg e valores “anormais” são superiores a 1000 mg/kg dependendo do tipo e uso de solo.

Kabata-Pendias & Pendias (2001) citando a Knox *et al.*, (1999) expõem que a contaminação do solo pode se definir como aquela situação onde o estado químico do solo apresenta um desvio na composição normal mas não tem um efeito prejudicial para os organismos, por outro lado, a poluição acontece quando um elemento ou substância está presente em concentrações superiores ao valor natural ou *background* como resultado de atividades antrópicas e apresenta um efeito prejudicial no ambiente e seus componentes. Além disso, Knox *et al.*, (1999) afirma que um solo não pode ser considerado poluído a menos que exista um limite de concentração onde se começa a afetar os processos biológicos. O

anteriormente dito é conceitualizado por Galán & Romero (2008) ao definir o conceito de carga crítica como a quantidade máxima admissível de contaminante que se considera biodisponível e em quantidades que possam representar um risco para os organismos. A anterior diferenciação entre os conceitos de contaminação e poluição de solo já introduz o enfoque baseado no risco.

Segundo Voutsas *et al.*,(1996), os metais de fontes antropogênicas entram no ambiente e seguem os ciclos biogeoquímicos normais. Além disso, Romero *et al.*,(2003) mencionam que uma vez depositados no solo estes elementos tendem a se acumular e permanecer (dependendo do tipo de solo) inicialmente nas camadas superficiais que correspondem à parte com maior atividade biológica.

Kabata-Pendias & Pendias (2001) afirmam que a persistência de contaminantes no solo é muito mais longa em comparação com outros compartimentos ambientais, sendo a contaminação do solo por metais praticamente permanente. Por exemplo, em solos de florestas tropicais, a taxa de lixiviação dos elementos é muito mais curta, sendo estimada em aproximadamente 40 anos. Valores superiores de tempo de permanência são reportados para outros tipos de solo e de climas o que indica claramente que a eliminação total dos contaminantes metálicos do solo é praticamente impossível (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Os metais não são degradáveis e, apesar de apresentarem alguma mobilidade no meio ambiente, a contaminação é relativamente estável ao longo do tempo (BALDRIAN, 2010). Segundo Chary *et al.*, (2007) qualquer metal derivado de fontes antropogênicas está fortemente influenciado pela sua forma, fase e estado de oxidação ou seja, pela sua especiação. Além disso, o tipo de fonte de contaminação, as características e propriedades do solo são variáveis que determinam a mobilidade dos contaminantes neste meio, condicionando sua disponibilidade e portanto, sua potencial transferência para níveis tróficos superiores.

Elementos tais como Cu, Ni, Cd, Zn, Cr e Pb são considerados como as maiores fontes de contaminação e poluição do solo (EFFRON *et al.*, 2004; Adriano, 2006). Zeng *et al.*, (2007) reportam que o chumbo é o metal poluente mais abundante neste meio e no caso do cádmio Kabata-Pendias & Pendias (2001) menciona que corresponde a um dos metais mais tóxicos existentes, exibindo efeitos deletérios na atividade biológica do solo, metabolismo de plantas além da saúde humana.

2.5.1 Formas de apresentação dos contaminantes no solo e sua disponibilidade relativa

Segundo Galán & Romero (2008) citando Rulkens *et al.*, (1995), os contaminantes no solo e sedimentos podem ser encontrados em diferentes formas entre elas: como partículas, como lâminas líquidas, adsorvidos, absorvidos, dissolvidos na água intersticial dos poros, ou como fase sólida nos poros. Para cada forma o comportamento do contaminante é diferente, e é por esta razão que a análise química ou a determinação do conteúdo total dos metais no solo para vários autores é uma medida pouco representativa da periculosidade do elemento. Galán & Romero (2008) mencionam a importância de conhecer as formas físicas e químicas dos contaminantes além das frações assimiláveis, que correspondem a uma mensuração direta da periculosidade real que um contaminante pode exercer sobre vários componentes da biosfera.

A facilidade que um metal potencialmente tóxico possa acender na cadeia alimentar através do solo depende de 1) se o metal está livre em solução intersticial ou em fases sólidas, ou 2) se o metal está ligado às partículas de solo, além de sua forma química, ou seja, sua especiação (GALÁN & ROMERO, 2008). Desta forma, Kabata-Pendias & Pendias (2001), expõem que segundo a forma na que se encontra o metal no solo, será maior ou menor sua disponibilidade relativa para as plantas e a sua incorporação por outros organismos.

Outro aspecto importante a destacar refere-se aos procedimentos para mensurar o conteúdo dos metais pesados no solo. Gupta *et al.*, (1996) expõem que a maioria dos valores orientadores de qualidade de solo quanto à presença de substâncias químicas tais como os utilizados pela Holanda e Alemanha são baseados em um único teste de medição que corresponde ao conteúdo “pseudo total” dos metais, não considerando a mobilidade e biodisponibilidade no solo destes elementos.

O processo da análise de metais no solo está composto de duas fases diferenciadas. A primeira fase é a digestão, na qual se solubilizam parte dos elementos da amostra. Já na segunda fase, se quantificam os elementos de estudo nos extratos obtidos.

O conteúdo “pseudo total” engloba a fração inativa e inerte que é incapaz de ser digerida pelos ácidos utilizados normalmente (ácido nítrico e ácido clorídrico) ao não dissolver completamente os silicatos, dissolvendo apenas os metais unidos debilmente aos silicatos (PERIS, 2006). A fração móvel se refere ao conteúdo efetivamente solúvel,

fortemente ativo e biodisponível e por último a fração mobilizável representa a parte potencialmente biodisponível e parcialmente ativa. (GUPTA *et al.*, 1996)

Os antecedentes anteriormente expostos dizem respeito às limitações e à complexidade deste tipo de condição no solo, refletindo a necessidade de ser cauteloso neste tipo de estudo ao se referir ao potencial de danos de uma determinada concentração de metais no solo

2.5.2 O solo como regulador da disponibilidade dos metais para as plantas

Segundo Galán & Romero (2008), o solo age como uma barreira protetora de outros meios ambientais mais sensíveis tais como os hidrológicos e biológicos, filtrando, descompondo, atenuando e/ou acumulando contaminantes e evitando em parte sua biodisponibilidade. Esta capacidade atenuadora do solo depende de algumas características físico-químicas e interações do mesmo tais como, conteúdo de matéria orgânica; carbonatos e hidróxidos de ferro e manganês, da proporção e tipo de minerais da argila, capacidade de troca catiônica do solo, pH, textura, permeabilidade e atividade microbiológica, entre outros.

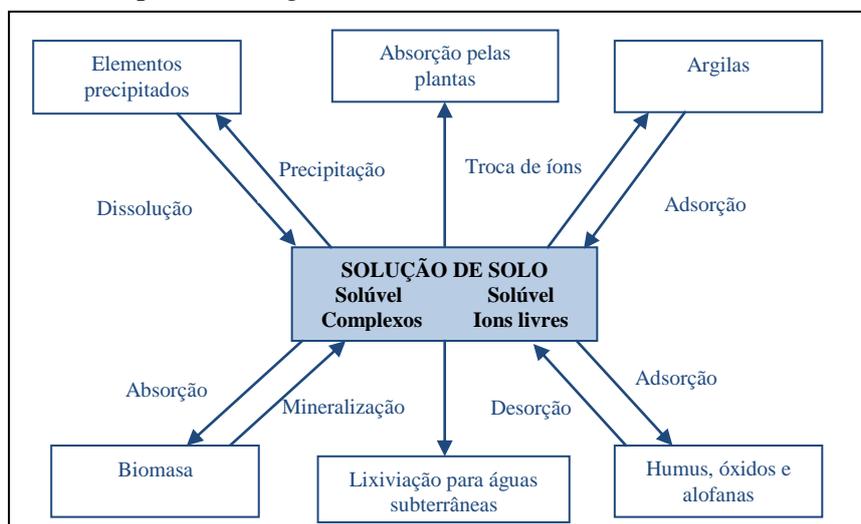
Porém, para cada situação, o poder atenuador do solo tem um limite. Ao superar estes limites para uma ou várias substâncias, o solo funciona como contaminado e fonte de contaminação ou poluição para outros meios. Segundo Peris (2006), o solo acumula e concentra os metais pesados, devido a sua capacidade de retenção principalmente nas camadas superficiais e que correspondem à parte biologicamente mais ativa do solo. Desta forma os metais podem estar facilmente acessíveis para os cultivos vegetais quando este limite é ultrapassado. O risco para a saúde pública ocorre se os metais foram assimilados pelas raízes das plantas sendo translocados até as partes comestíveis, propagando se através da cadeia alimentar (ANSELMO *et al.*, 2005; PERIS, 2006).

Por outro lado, o poder de atenuação de um solo representa a capacidade de controlar os efeitos negativos dos contaminantes e transformando estes em inócuos ou inativos. Esta função é realizada por processos de adsorção, degradação biótica e abiótica, precipitação-dissolução, oxidação-redução, formação de complexos orgânicos e in-solubilização (GALÁN & ROMERO, 2008).

Fenômenos no sentido inverso também podem ocorrer e os contaminantes podem abandonar o solo por processos de volatilização; dissolução; lixiviação ou erosão, e serem

absorvidos por organismos o que acontece comumente quando se encontram em forma mais ou menos solúvel. A possibilidade que um contaminante se encontre livre e seja transferido por dissolução no solo para a água intersticial se denomina disponibilidade (GALÁN & ROMERO, 2008).

Os metais pesados no solo podem estar disponíveis ou não disponíveis para as plantas, dependendo de diversos processos. Para Kabata-Pendias & Pendias (2001), os processos mais importantes correspondem à dissolução; solubilização e precipitação; adsorção ou desorção em óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn; formação de complexos organometálicos e lixiviação dos íons móveis ou complexos organometálicos solúveis. As características físico-químicas do solo e do metal condicionam que um ou vários destes processos possam acontecer. Desta maneira, a solubilidade e portanto a mobilidade dos metais no solo pode se incrementar por processos tais como, diminuição do pH, modificações das condições de oxidação-redução e aumento da concentração de alguns elementos inorgânicos, processos que provocam mudanças na especiação dos metais. Por exemplo, segundo Peris (2006) citando Ross (1994) diversos estudos indicam que a adsorção de metais pelo solo aumenta ao incrementar o conteúdo de argilas, óxidos de Fe e Mn ou matéria orgânica, devido a que os metais no solo podem ser mais facilmente adsorvidos pela ação destes componentes. Os processos descritos anteriormente são expostos na figura 2.9.



Fonte: Peris (2006)

Figura 2.9 - Processos que influenciam a dinâmica dos metais pesados no solo

2.5.3 Mobilidade dos contaminantes no solo e características físico – químicas de importância

Segundo Galán & Romero (2008), a mobilidade de um metal depende não só de sua especiação e conteúdo total no meio, características próprias do solo como as mencionadas anteriormente e suas interações influenciam a mobilidade dos contaminantes e a formação de diversos processos que determinam a sua disponibilidade. Apesar da influência destas características na mobilidade dos metais, esta pode ser considerada como baixa, acumulando-se principalmente nas primeiras camadas do solo (primeiros 20 centímetros de profundidade), sendo lixiviados para camadas inferiores em poucas quantidades (GALÁN & ROMERO, 2008).

Uma breve descrição das características físico-químicas do solo que influenciam a mobilidade dos contaminantes são apresentadas a continuação utilizando como referências principalmente Kabata-Pendias & Pendias (2001), Peris (2006) e Galán & Romero (2008).

- pH: A maioria dos metais tendem a estar mais disponíveis com pH ácido devido à menor força de adsorção no solo, aumentando sua mobilidade e solubilidade. O anterior também é afirmado por Alloway (1995) e Steinborn & Breen (1999) citando estudos realizados por Hesse (1971).
- Minerais de argila: Machado *et al.*, (2002) citando Fostner & Wittman (1981) menciona que os minerais de argila atuam como importantes coletores e concentradores de metais pesados. Isso ocorre devido a sua grande superfície específica com carga superficial negativa que permite uma capacidade de troca catiônica entre moderada a alta. Variando com o tipo de metal, a afinidade dos metais pesados por minerais de argila, pode ser listada, em ordem decrescente como: Chumbo > Níquel > Cobre > Zinco (MACHADO *et al.*, 2002).
- Matéria orgânica: Reage com os metais formando complexos de troca ou quelatos. A adsorção pode ser forte o suficiente para estabilizar (caso do Cu), ou formar quelatos estáveis, como pode acontecer com o Pb e Zn. Na maioria dos casos formam-se complexos organometálicos não estáveis facilitando, a solubilidade do metal, disponibilidade e dispersão devido à degradação pelos organismos do solo (SAUVÉ *et al.*, 1997)

- Capacidade de troca catiônica: O poder de troca catiônica depende do tipo de mineral de argila, da matéria orgânica, da valência e do raio iônico hidratado do metal. Para maiores tamanhos e menores valências, menos frequentemente encontram-se retidos os metais no solo.
- Condições de oxidação-redução: O potencial de oxidação-redução é responsável da oxidação ou redução dos metais. Os diagramas eH e pH se utilizam para mostrar a estabilidade dos compostos metálicos e proporcionam um método para prever o comportamento dos metais pesados devido a mudanças das condições ambientais.
- Carbonatos: A presença de carbonatos garante a manutenção dos níveis altos de pH, condição que gera a tendência de precipitação dos metais. O cádmio e outros metais, por exemplo, tendem a se apresentar adsorvidos pelos carbonatos.
- Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn: Desempenham um importante papel na retenção dos metais e na sua imobilização. Encontram-se finamente disseminados na massa de solo apresentando uma forte atividade. Devido a sua baixa cristalinidade e pequeno tamanho de partícula, possui uma alta capacidade de sorção para metais divalentes como Cu e Pb.
- Índice de plasticidade: Esta característica corresponde à faixa de valores de umidade do solo na qual se comporta de maneira plástica e está associada diretamente com o tipo de solo, atividade e tamanho de partícula. Representa a interação entre o solo e a água e reflete características do solo tais como capacidade de troca catiônica, fração de argila e superfície específica.

Outras variáveis de importância são mencionadas por Naidu & Bolan (2008)

- Tempo: Segundo Naidu & Bolan (2008) o tempo desempenha um papel importante na disponibilidade dos contaminantes para as plantas. Os contaminantes podem experimentar o processo de retenção em função do tempo dando como resultado a diminuição da biodisponibilidade. Naidu & Bolan (2008) reportam esta condição em contaminantes como o Cd e Zn.
- Tipo de solo: Naidu & Bolan (2008) menciona que numerosos são os estudos que têm reportado o efeito do tipo de solo na sorção e biodisponibilidade dos contaminantes pelas plantas ou organismos. Nestes estudos se encontrou que solos

com elevados valores de coeficiente de particionamento (K_d) apresentam uma menor biodisponibilidade que solos com baixos valores de K_d . Os mesmos autores, citando Naidu (2004) afirmam que a biodisponibilidade de Cd em plantas diminui ao aumentar o valor de coeficiente de particionamento (K_d).

Além disto, os mesmo autores mencionam que as interrelações entre as características do solo também influenciam, de maneira significativa o comportamento dos metais. Por exemplo, o conteúdo de matéria orgânica atuará de maneira diferente na retenção ou solubilidade dos metais em função de um pH ácido ou básico (GALÁN & ROMERO, 2008; PERIS, 2006; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

No caso do pH, Kabata Pendias & Pendias (2001) e Peris (2006) expõem que este parâmetro corresponde ao principal fator que condiciona os processos de adsorção e a atividade dos metais no solo. Resultados obtidos por Basta *et al.*, (1993) apud Peris (2006), indicam que o tipo de solo através das características tais como fração argila, superfície específica e permeabilidade afetam a adsorção especificamente do Cd e Pb. Além disso, geralmente, os metais encontram-se retidos em solos de pH básico. Em contrapartida em solos com pH ácido, estes se apresentam mais solúveis, sendo portanto maior sua disponibilidade pelas plantas. Kabata-Pendias & Pendias (2001), expõe antecedentes de diversos estudos e específicos para os contaminantes Cd e Pb. No caso do cádmio todos os resultados apresentam algumas generalizações: em todos os solos, a atividade do Cd esta fortemente afetada pelo pH. Em solos ácidos, a matéria orgânica controla a solubilidade do Cd.

As interações entre as diferentes características e componentes do solo podem ser vislumbradas mediante relações estatísticas. Algumas correlações estatísticas entre características do solo e os metais presentes no mesmo são expostas por Mendez-Romero *et al.*, (2003). Os autores apresentam resultados de correlação significativa para a concentração de Pb com o conteúdo de Fe ($r=0,66$; $p<0,05$) e Mn ($r=0,56$; $p<0,05$) e citando Pandamanabhm (1983) explicam que esta condição é devido a que o Pb^{+2} é preferencialmente adsorvido pelos óxidos de Fe e Mn do solo. Além disso, esta relação é favorecida no caso de um pH do solo alcalino. Outra relação significativa apresentada por Mendez-Romero *et al.*, (2003) corresponde às frações orgânica ($r=0,34$; $p<0,05$) e de argila ($r=0,31$; $p<0,05$) do solo. Com a primeira o Pb pode formar complexos estáveis e com a fração de argila pode ocupar posições de troca catiônica (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

No caso do Cd, Mendez-Romero *et al.*, (2003), expõem em função dos seus resultados uma correlação significativa com o conteúdo de limo ($r=0,27;p<0,05$) e a fração orgânica ($r=0,51;p<0,05$) a qual é capaz de adsorver o Cd e formar complexos organometálicos e inibir sua solubilidade e mobilização (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Cabe destacar que o estabelecimento destas relações não corresponde necessariamente à causalidade da presença de concentrações dos contaminantes no solo, refletindo somente a variação conjunta das variáveis em uma relação linear.

Tanto o tipo de solo mediante suas características físico químicas e as interações entre os metais e mesmo determinam a biodisponibilidade dos metais. Por exemplo, Kabata-Pendias (2004), expõe que os metais apresentam uma maior mobilidade e estão mais biodisponíveis no solo em condições ácidas e de oxidação. Entretanto, em solos em condições de redução e alcalinos, os metais se apresentam menos biodisponíveis. Além disso, o mesmo autor menciona a influência da origem dos metais na associação com os elementos do solo. No caso dos metais provenientes de fontes antropogênicas, se expõe uma associação entre o conteúdo de matéria orgânica, tamanho de partículas do solo com uma biodisponibilidade moderada. Na Tabela 2.4 se apresenta a biodisponibilidades dos metais sob diferentes condições do solo, utilizando como referencia Kabata–Pendias (2004). Da mesma forma na Tabela 2.5 se expõem alguns dos fatores específicos do solo que condicionam a absorção de Cd pelas plantas.

Tabela 2.4-Biodisponibilidade dos metais pesados sob diferentes condições de solo

Condição do solo		Biodisponibilidade	
Redox	Ph	Fácil	Moderada
Oxidação	<3	Cd, Zn, Co, Cu,Ni	Mg, Hg,V
Oxidação	>5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr,Te,V
Oxidação Fe	>5	Nao	Cd, Zn
Redução	>5	Se, Mo	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
Redução com H ₂ S	>5	Nao	Mn, Sr

Fonte: Kabata-Pendias & Pendias (2001)

Tabela 2.5-Fatores que afetam a absorção de Cd pelas plantas

Fatores	Absorção de Cd pelas plantas
ph ↑	Aumento
Salinidade do solo ↑	Aumento
Concentração de Cd no solo ↑	Aumento
Sorção de metais ↑	Diminuição
Capacidade de troca catiônica ↑	Diminuição
Minerais de argila e óxidos de Fe e Mn ↑	Diminuição
Macronutrientes ↑	Aumento/diminuição
Aeração	Diminuição
Micronutrientes ↓	Aumento

Fonte: Kabata-Pendias& Mukherjee (2007)

2.5.4 Relação entre o conteúdo de metais no solo e o conteúdo de metais nos vegetais

Resultados apresentados por Peris (2006) e outros autores como Jarvis (1981) e Moreno *et al.*, (1992) citados pelo mesmo autor, indicam que apesar da influência que pode ter o conteúdo dos metais no solo sobre as concentrações nos vegetais, nem sempre é possível estabelecer relações significativas entre ambos os conteúdos mensurados. O mesmo também é afirmado por Gupta *et al.*, (1996).

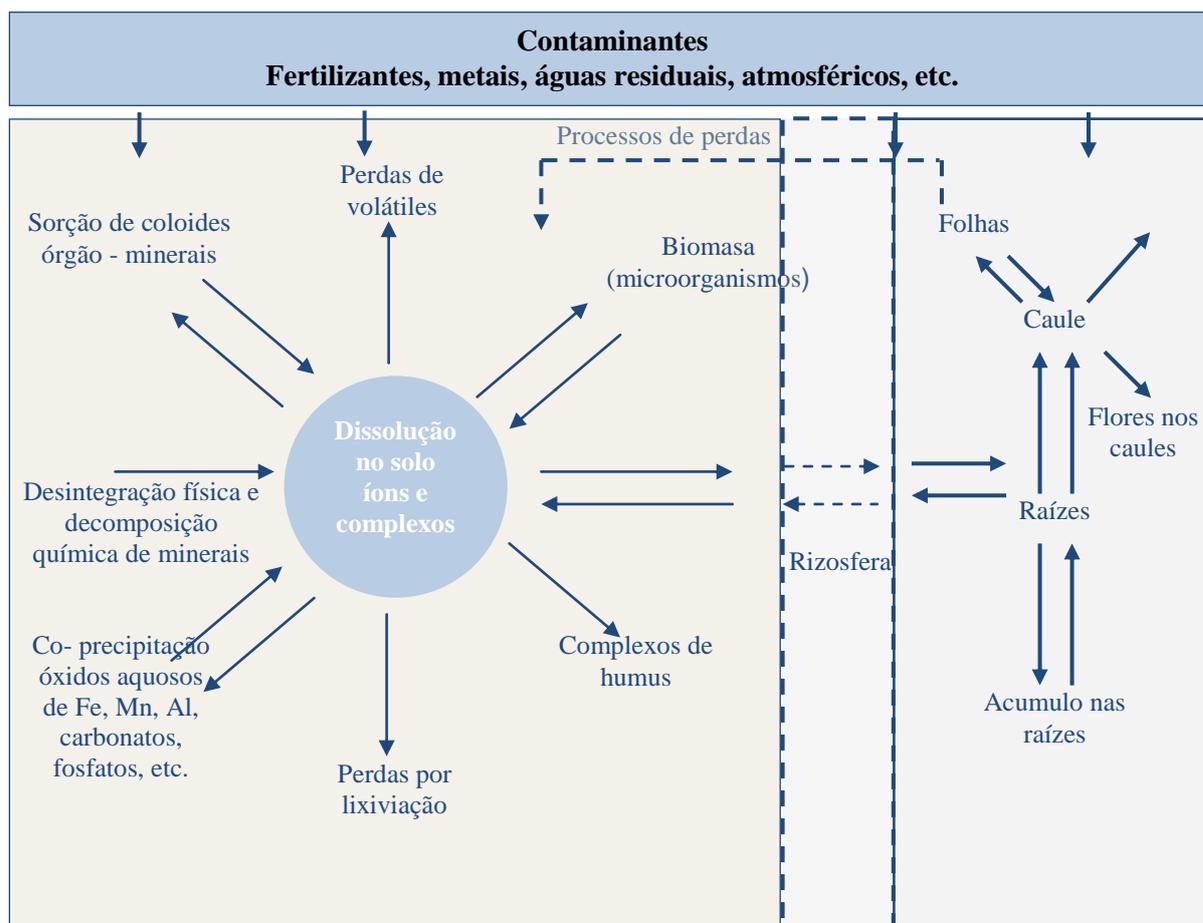
Por outro lado, a absorção de metais pelas plantas cultivadas em solos contaminados tem sido estudada de forma considerável. Todos os resultados têm mostrado que níveis elevados de metais no solo podem conduzir a uma maior absorção pelas plantas. Porém, não há geralmente uma forte relação entre as concentrações no solo e nas plantas, devido à dependência de diversos fatores, tais como a biodisponibilidade dos metais no solo, tipo de metal, a espécie vegetal envolta e o tipo de solo com suas características (VOUTSA *et al.*, 1996).

Segundo Intawongse & Dean (2006), a fração dos metais que pode ser facilmente mobilizados através do solo e adsorvida pelas raízes das plantas é definida como fração biodisponível. Porém, o conteúdo total de concentrações de metais no solo não corresponde necessariamente à biodisponibilidade do metal neste meio

Da mesma forma, entre os diferentes metais presentes no solo, se estabelecem relações sinérgicas ou antagônicas, o que indica que a absorção de um metal pelas plantas é potenciado ou reduzido na presença de outros elementos no solo. Um critério interessante para se considerar é mencionado por Mendez-Romero *et al.*, (2003), e diz respeito ao conhecimento do efeito antagônico que o zinco do solo pode exercer sobre a assimilação do cádmio pelas plantas. Esta interação é explicada por algumas características físicas e químicas similares de ambos os elementos. Resultados apresentados por Peris (2006) estabelecem e confirmam a relação antagônica dos conteúdos de zinco e cádmio, destacando que esta relação foi obtida para as duas frações medidas pelo autor (concentrações “pseudo-total” e “extraível”), porém, esta associação não se apresentou nas plantas com flores estudadas por Peris (2006), condição que pode ser explicada pela diferença no comportamento das espécies vegetais em relação aos metais.

2.6 RELAÇÕES DOS METAIS PESADOS COM O SISTEMA SOLO-PLANTA

As principais interações entre o sistema solo-planta que afetam a dinâmica dos metais nos vegetais, a absorção pelas plantas através das raízes e folhas e seu posterior transporte para diferentes partes são expostos na Figura 2.10.



Fonte: Alloway, 1995, modificado pelo autor, 2009.

Figura 2.10 - Sistema solo-planta e os componentes envolvidos na dinâmica dos metais.

Como se pode apreciar na Figura 2.10, o sistema solo-planta é um sistema aberto, sujeito a inputs ou ingressos de elementos essenciais e não essenciais para as plantas. No caso destes últimos (não essenciais) ao provir de fontes antropogênicas podem ser considerados como contaminantes ainda que em poucas quantidades devido a sua toxicidade intrínseca. Outro aspecto importante a destacar é que a solubilidade dos elementos corresponde a um requisito essencial para a transferência dos contaminantes desde o solo para as plantas, condição que é controlada pelas características do solo anteriormente apresentadas e as interações entre o mesmo e os contaminantes.

Chaney & Oliver (1996) afirmam que as plantas se comportam como mecanismo de transferência de contaminantes do solo, para níveis mais altos na cadeia alimentar, porém, também correspondem a uma barreira importante para essa transferência, condição que é definida pelo conceito barreira solo-planta. A barreira solo-planta pode estar formada por 1) insolubilidade dos metais pesados no solo; 2) imobilização dos contaminantes nas raízes das plantas e 3) a fitotoxicidade, que pode reduzir o crescimento das plantas ou causar a morte das espécies (YEN *et al.*, 1997).

As diferentes variáveis expostas anteriormente indicam a complexidade e diversidade de relações que podem ser estabelecidas entre os metais, o solo e as plantas. A este respeito Ginocchio & Narváez (2002) e Adriano (2006), definem a natureza, direção e magnitude da resposta da relação metal-solo-planta como multifatorial ao não depender somente da sensibilidade intrínseca das espécies vegetais, mas também de diversos fatores externos, tais como a intensidade (concentração e duração) da exposição, o tipo de metal envolvido e sua forma química (especiação) e as características físico-químicas do solo.

2.6.1 Absorção de metais pelas plantas

Segundo o exposto por Alloway (1995) os fatores que afetam a quantidade de metal absorvido por uma planta estão controlados por:

- Concentrações e especiação dos metais na solução do solo.
- Movimentos dos metais, desde o solo até a superfície das raízes.
- Transporte dos metais, desde a superfície das raízes, até o interior destas.
- Translocação desde as raízes, até outras partes da planta.

Um fator importante na absorção de elementos pelas espécies vegetais corresponde à função que estes podem realizar para o desenvolvimento destas. Cabe destacar que tanto o Pb como o Cd não tem uma função biológica conhecida.

A absorção de metais, pelas raízes das plantas, pode ser produzida por processos passivos e ativos (metabólicos). A absorção passiva (não metabólica), implica na difusão de íons presentes na solução do solo para dentro das endodermas das raízes. Por outro lado, a

absorção ativa tem lugar junto com o gradiente de concentração, requerendo energia metabólica (ALLOWAY, 1995)

A rizosfera, área com espessura de 1-2 mm, localizada entre as raízes das plantas e o solo, recebe grandes quantidades de matéria orgânica que fornece uma intensa atividade microbiológica e bioquímica, permitindo a mobilidade de alguns dos metais para as raízes, os quais estão adsorvidos no solo, por processos de acidificação, mudança redox ou formação de complexos orgânicos. Interações entre os elementos que ocorrem na superfície da raízes e nas plantas pode afetar a absorção, bem como a sua translocação e toxicidade (LUO & RIMMER, 1995 *apud* VOUTSA, *et al.*, 1996).

As diferenças relativas na captação dos íons metálicos entre as espécies de plantas e culturas é geralmente controlada e influenciada por vários fatores, entre os quais se destacam (ALLOWAY, 1995):

- Área superficial das raízes
- Capacidade de intercâmbio ou troca catiônica das raízes
- Exsudação das raízes
- Razão de evapotranspiração.

A respeito da acumulação de metais pelas plantas Pruvot *et al.*, (2006) mencionam que esta sofre influência das variáveis especiação, parâmetros físico-químicos do solo e a espécie vegetal.

Segundo Voutsas *et al.*, (1996) de acordo com a teoria da absorção de nutrientes pelas plantas, íons em forma solúvel presentes no solo são facilmente absorvidos por estas. As formas trocáveis de elementos no solo têm a maior solubilidade, e metais associados a carbonatos também são facilmente solubilizados. Sabe-se que o Cd é mais móvel em solos ácidos, enquanto em solos alcalinos é bastante imóvel. No entanto, mesmo na faixa alcalina, uma proporção significativa de Cd aparece na fração trocável do solo e é facilmente disponível para as plantas (VOUTSA *et al.*, 1996).

Segundo Navarro-Aviño *et al.*, (2007), no caso do transporte dos metais na planta, os íons inorgânicos e a água, transportam-se desde a raiz até as folhas através de uma série de células tubulares que formam parte do xilema. A força que movimenta esta solução não está nas células do tecido xilemático, mas no potencial osmótico e no potencial capilar. As forças osmóticas se produzem porque existe uma grande diferença de concentração entre a parte

superior da planta, onde é menor e a parte inferior, onde existe o potencial de energia favorável ao impulso ascendente.

Além da absorção pelas raízes, as plantas podem acumular significativas quantidades de alguns elementos mediante a absorção foliar. Esta característica é utilizada comumente na agricultura, como um recurso para o subministro de micronutrientes para as plantas, mas pode também ser uma rota significativa de entrada dos contaminantes atmosféricos como o cádmio, chumbo, zinco com o seu posterior repasse para a cadeia alimentar. Cabe destacar que a absorção foliar depende da espécie vegetal, do seu estado nutricional, espessura das cutículas, idades das folhas, umidade da superfície foliar e da natureza dos elementos (ALLOWAY, 2005)

Uma vez que os íons são absorvidos, através das raízes ou folhas e transportados pelo xilema, proporciona-se a possibilidade de movimentação através de toda a planta. A taxa e extensão do movimento dentro das plantas dependem do tipo de metal envolvido, espécie vegetal e estado de desenvolvimento do vegetal.

Soares *et al.*, (2001) citando Gussarsson *et al.*, (1995) dizem ainda que existem muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais e especificamente daqueles não essenciais. Geralmente o conteúdo e o acúmulo do elemento nos tecidos são funções de sua disponibilidade na solução do solo e dos teores nas raízes e na parte aérea, aumentando com a elevação da concentração de metais na solução de solo.

Além do anteriormente dito Soares *et al.*, (2001) mencionam que diferentes espécies ou variedades de uma mesma espécie vegetal, expostas a uma concentração similar de metais, podem diferir na absorção e/ou distribuição interna dos metais na planta. Alloway (1995) expõe que fatores tais como estado de desenvolvimento da planta, tempo de exposição ao metal e as diferentes espécies químicas dos elementos, podem também interferir nesses aspectos, refletindo nos teores dos metais nas diferentes partes da planta.

2.7 FATORES DE TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA

Uma aproximação empírica que permite avaliar a contribuição e transferência dos metais pesados presentes no solo para as plantas corresponde à determinação dos fatores de transferência solo - planta ($FT_{\text{solo-planta}}$). Os Fatores de transferência solo-planta relacionam a quantidade total ou parcial de um elemento presente na espécie vegetal analisada ou parte dela com seu respectivo conteúdo total no solo (ORIHUELA *et al.*, 2008; VOUSTA *et al.*, (1996); INTAWONGSE & DEAN, 2006).

A relação é definida como:

$$FT_{\text{solo-planta}} = C_{\text{planta}} / C_{\text{total-solo}} \quad (1)$$

$FT_{\text{solo-planta}}$: fator de transferência solo-planta

C_{planta} : concentração do metal na planta ou parte dela (mg/kg)

$C_{\text{total-solo}}$: concentração total do metal no solo (mg/kg)

Os fatores são calculados mediante o quociente da concentração total do metal presente na espécie vegetal ou parte dela e seu respectivo conteúdo total no solo. Segundo Orihuela *et al.*, (2008), a definição anterior assume que a relação entre ambas variáveis é linear e constante. Porém, diversos estudos expõem que esta relação não tem porque ser linear, podendo variar no tempo e espaço. Esta variabilidade é explicada por uma diversidade de fatores tais como o tipo de solo mediante as características físico-químicas do mesmo, a biodisponibilidade do metal no solo e o genótipo da espécie vegetal, entre outros.

Os fatores de transferência solo-planta são referidos ao conteúdo total do contaminante já que segundo Gupta *et al.*, (1996) podem se distinguir três tipos de conteúdos ou frações dos metais no solo, conforme comentados anteriormente. Portanto os fatores de transferência solo-planta estão referidos ao conteúdo que efetivamente é absorvido e translocado para a parte avaliada na espécie vegetal, representando uma medida da biodisponibilidade do contaminante no solo.

A respeito de sua interpretação Kachenko & Singh (2006) mencionam que um fator de transferência solo-planta elevado expõe uma débil retenção dos contaminantes no solo e uma elevada capacidade de absorção dos metais pela espécie vegetal analisada (quanto maior o valor do $FT_{\text{solo-planta}}$, mais móvel / disponível é o metal.). Alloway (1995) apresenta valores de

fatores de transferência para diferentes metais desenvolvidos por Kloke *et al.*, (1994). Os valores para cádmio encontram-se na faixa de 1 a 10 e no caso do chumbo entre 0,01 a 0,1. Intawongse & Dean (2005), expõem fatores de transferência mais atualizados e típicos para os metais Pb e Cd menores ao reportados por Alloway (1995), os quais são 0,0 a 0,9 e 0,0 a 2,7 respectivamente.

Intawongse & Dean (2005) expõem outros resultados em condições de laboratório, indicando valores de fatores de transferência solo-planta decrescentes para Mn>Zn>Cd>Cu>Pb confirmando estudos prévios realizados por Sauerbeck (1991).

Da mesma forma, antecedentes apresentados por Galán & Romero (2008) expõem fatores de transferência solo-planta ($FT_{\text{solo-planta}}$) máximos para os contaminantes Cd, Ti, Zn, Se e Cu, médio para Ni e mínimos para Co, Cr, Pb; As e Sn. Os mesmos autores mencionam que quanto mais persiste um contaminante no solo, mais estável este se faz, diminuindo a concentração biodisponível e sua toxicidade.

Cabe destacar o exposto por Riffat *et al.*, (2010) segundo os quais valores de fatores de transferência para metais elevados podem indicar potenciais espécies fitoextractoras dos contaminantes desde o solo ao expor a condição de biodisponibilidade dos metais.

2.8 AVALIAÇÃO DE RISCOS SOBRE A SAÚDE HUMANA

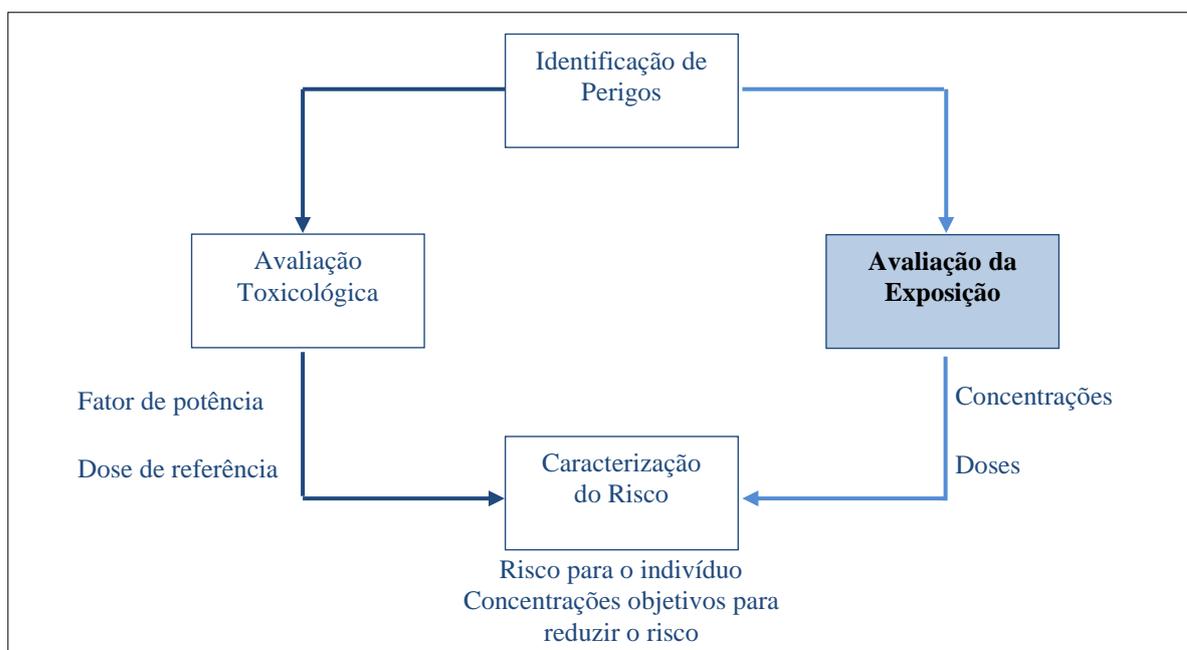
A avaliação de riscos sobre a saúde humana aqui tratada corresponde à metodologia de caracterização de áreas contaminadas e de tomada de decisões na gestão de risco formalizada e desenvolvida pela *National Research Council (NRC)* 1983 e aplicada pela *United States Environmental Protection Agency (USEPA)* mediante o programa Superfund. Dentro das etapas seguidas para a aplicação da metodologia destacam-se a avaliação ou análise da exposição, cujo propósito é estimar o tipo e magnitude da exposição dos receptores atuais e futuros mediante a determinação das doses dos contaminantes dependendo da rota de exposição.

No contexto da investigação de um solo contaminado a análise de risco constitui um processo de identificação, medida e comparação de diferentes parâmetros mediante o qual se identificam e avaliam os riscos potenciais e reais que esta condição do solo impõe à população.

Pode-se definir risco como o produto da probabilidade de que um evento adverso ocorra resultando na exposição à contaminação pela magnitude das conseqüências ou impactos deste evento.

O objetivo da análise de riscos é proporcionar, a partir da estimacão quantitativa ou qualitativa, uma medida da possibilidade da ocorrência de efeitos adversos sobre os seres humanos presentes em um local contaminado. Este processo procura ser a base para a tomada de decisões sobre a admissibilidade do risco e as medidas a adotar para seu adequado gerenciamento.

Na Figura 2.11 apresentam-se as etapas da avaliao de riscos sobre a saúde humana, onde se destaca a fase de avaliao da exposio de contaminantes e seus respectivos resultados (Concentraes e Doses) desta



Fonte: De Miguel, 2003.

Figura 2.11 - Etapas da avaliao de riscos sobre a saúde humana

Por outro lado, para cada área particular, os riscos têm que ser avaliados levando-se em conta os usos do solo, as características da área e a natureza da contaminao. Por esta razão a fase prévia em qualquer análise de risco consiste na identificao e caracterizao dos possíveis receptores. De acordo com o IHOBE (1998) os principais receptores são; a populao humana; os ecossistemas, as águas subterrâneas e superfciais e outros bens como culturas agrícolas e a infraestrutura.

Segundo De Miguel (2003), a identificao do perigo visa ao estudo das propriedades físico-químicas e toxicológicas dos contaminantes potencialmente presentes na área

contaminada, as características físicas do local (clima, geológicas, hidrogeológicas, edafológicas, etc.), além das características das atividades humanas e a identificação da população potencialmente afetada no contexto do problema.

Por outro lado, a avaliação toxicológica têm por objetivo a identificação dos elementos ou compostos potencialmente adversos quer sejam estes de natureza química, biológica ou radioativa e a análise da relação doses/resposta. Segundo *Ontário Ministry of Environment an Energy* (1996) *apud* De Miguel (2003), a relação doses/resposta corresponde à relação entre a magnitude da exposição e o surgimento de efeitos adversos na população.

Algumas características dos contaminantes, referidas ao contexto ambiental e toxicológico são; mobilidade (coeficiente de solubilidade, constante ácido/base, constante de complexação, constante de oxidação redução, etc.); persistência e degradabilidade (vida média, fatores de transferência, de eliminação ou de bioconcentração nos meios biológicos); toxicidade (dados toxicológicos para humanos, valores da *NOAEC*, *LOAEL*, *EC 50*, etc.)⁵; ataque sobre materiais tais como corrosividade, inflamabilidade (IHOBE, 1998)

A etapa final da avaliação de riscos corresponde à caracterização do risco que consiste na caracterização qualitativa e quantitativa a partir da integração das informações proporcionadas pelas etapas de avaliação toxicológica e a análise da exposição. O risco para a saúde que impõe a exposição a uma substância não cancerígena se caracteriza quantitativamente mediante o índice de perigo (HI)⁶. Considera-se que existe um risco inaceitável para a saúde quando o HI supera a unidade. Quanto maior o valor do HI maior é a magnitude do risco.

$$HI = E/RfD \quad (2)$$

Onde:

HI : Índice de perigo ou Hazard Index

E : Doses de exposição (mg/kg-dia) (Doses dos contaminantes determinadas)

RfD : Dose de referencia (mg/kg-dia) (Doses consideradas como aceitáveis)

⁵ NOAEC (No Observed Adverse Effect Concentration); LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level); EC 50 (Median Effective Concentration).

⁶ HI: Hazard Index

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as atividades e os procedimentos empregados para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, as quais podem ser divididas para seu melhor entendimento nas etapas de: revisão bibliográfica, campanhas em campo, análises laboratorial, tratamento estatístico de dados e análise de resultados.

3.1 REVISAO BIBLIOGRAFICA

Primeiramente foi realizada uma revisão bibliográfica pertinente ao objeto de estudo, abordando e classificando os antecedentes em bibliografia histórica e teórica. Na bibliografia histórica se identificaram referências desenvolvidas até a atualidade relacionadas ao caso do passivo ambiental da COBRAC, entre os quais se destacam os projetos da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2003), o projeto de remediação de áreas degradadas pela atividade extrativa de chumbo em Santo Amaro-BA (PURIFICA, 2002) e os estudos desenvolvidos por Costa (2001), Anjos (2003) e Rabelo (2010).

Por outro lado, a bibliografia teórica correspondeu à compilação de antecedentes sobre os contaminantes de interesse, contaminação de solo e vegetais, valores permitidos pelas autoridades nestes meios e as diferentes relações entre as características do solo, vegetais e os contaminantes. Da mesma forma, foram estudadas, selecionadas e utilizadas técnicas de estatística descritiva, estatística inferencial, seleção de critérios e métodos para a determinação das concentrações dos contaminantes de interesse, características físico-químicas do solo, técnicas de avaliação de riscos sobre a saúde humana e quantificação de doses de exposição ao Pb e Cd via consumo de alimentos contaminados, além da seleção e estudo dos softwares a utilizar, que serviram como base para o desenvolvimento do presente estudo.

3.2 CAMPANHAS EM CAMPO

As atividades de campo constaram da identificação, reconhecimento da área de estudo, levantamento de dados e coleta de amostras em campo. Nesta etapa visitou-se as instalações da antiga fábrica e suas proximidades. Na área urbana se interagiu com os moradores da Rua Rui Barbosa e Sacramento através da aplicação de questionários padronizados específicos referentes ao objeto de estudo, além da realização das coletas de amostras de solo e vegetais. Esta atividade permitiu obter uma percepção da problemática vivenciada pelos moradores. As amostras de solo e vegetais coletadas na primeira campanha de investigação foram encaminhadas para o laboratório do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CEPED) para a determinação das concentrações dos metais de interesse Pb e Cd, além de Zn e As. Na segunda campanha, o acondicionamento e preparo das amostras de solo e vegetais, além das determinações dos metais de interesse Pb e Cd foram realizadas no laboratório de estudos em meio ambiente (LEMA) da Universidade Católica do Salvador (UCSAL). Na Figura 3.1 pode se observar o levantamento de dados em campo desenvolvido por parte do equipe de trabalho participe desta pesquisa.



Fonte: GEOAMB (2009)

Figura 3.1 – Levantamento de dados em campo

As principais atividades desenvolvidas no presente estudo são descritas a continuação de maneira geral. As mesmas são aprofundadas nos seguintes itens.

Visitou-se as áreas mais severamente atingidas pela contaminação as quais foram identificadas como a Rua Rui Barbosa, Rua Sacramento e a área localizada no entorno da ex fábrica da COBRAC (Figura 3.3). Foram aplicados questionários padronizados para identificar as espécies vegetais comestíveis presentes nos quintais. Posteriormente e utilizando os critérios de presença, abundância, frequência das espécies vegetais identificadas em campo, além do potencial consumo pela população foram selecionados os vegetais que apresentaram as maiores ocorrências, sendo escolhidas para sua posterior coleta e determinação das concentrações de Pb e Cd (Critério 1). No caso da área entorno da fábrica, as espécies vegetais foram selecionadas segundo sua abundância no momento da coleta. Os resultados obtidos nos ensaios para a determinação dos contaminantes de interesse em vegetais foram analisados mediante estatísticas descritivas e se determinou como critério para análise um mínimo de quatro ensaios realizados para cada vegetal para obter uma maior representatividade do indicador de tendência central (Critério 2). Nos mesmos quintais e pontos da área entorno da fábrica onde foram selecionadas as espécies vegetais realizou-se coletas de amostras de solo superficial para a determinação dos teores de Pb e Cd entre outros metais. Além destas áreas de estudo, se determinou como local de referência (área sem contaminação aparente) a localidade de Oliveira dos Campinhos, sendo coletados vegetais e solo de quintais.

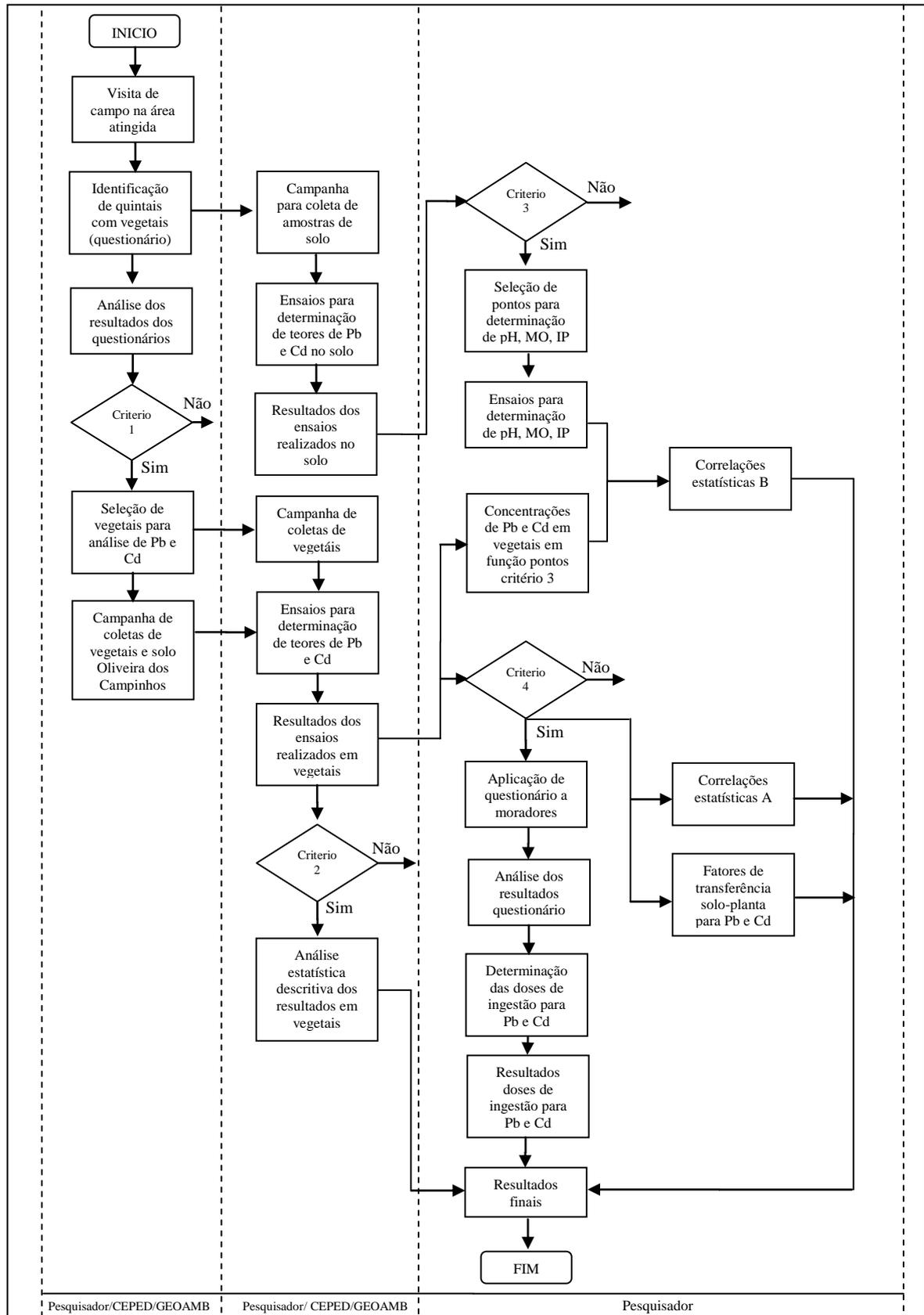
Posteriormente, parte dos pontos (quintais e área entorno da fábrica) analisados por Pb e Cd no solo, foram selecionados utilizando-se como critério os valores orientadores para qualidade de solo definidos pela Resolução CONAMA 429/2009. Estabeleceram-se faixas entre os valores orientadores definidos pela resolução desenvolvendo um modelo amostral estratificado proporcional e uniforme o qual foi modificado posteriormente em função da disponibilidade dos dados no presente estudo (Critério 3).

Nas amostras de solo dos pontos selecionados por faixas determinou-se as características pH, matéria orgânica e índice de plasticidade. Posteriormente desenvolveu-se uma matriz de dados adicionado os respectivos conteúdos de Pb e Cd determinados no solo e nos vegetais para cada ponto selecionado. Os dados desta matriz foram relacionados utilizando técnicas de estatística inferencial.

Da mesma forma foram escolhidos todos os resultados de ensaios para a determinação de Pb e Cd em vegetais que apresentaram conteúdos mensuráveis acima do limite de detecção do método utilizado na primeira campanha (Critério 4). A estes dados foram adicionados seus respectivos conteúdos no solo, determinando primeiramente os fatores de transferência solo-

planta para Pb e Cd e posteriormente se desenvolveu uma segunda matriz de dados que foram relacionados através de técnicas de estatísticas inferencial.

Finalmente se realizou uma segunda campanha em campo na qual se aplicou um questionário padronizado com o objetivo de obter antecedentes necessários para a estimação das doses de exposição ao Pb e Cd. Nesta campanha foi complementado o número de amostras de vegetais e solo na Rua Sacramento. As principais atividades descritas anteriormente, suas diferentes relações e critérios utilizados são ilustradas na Figura 3.2.



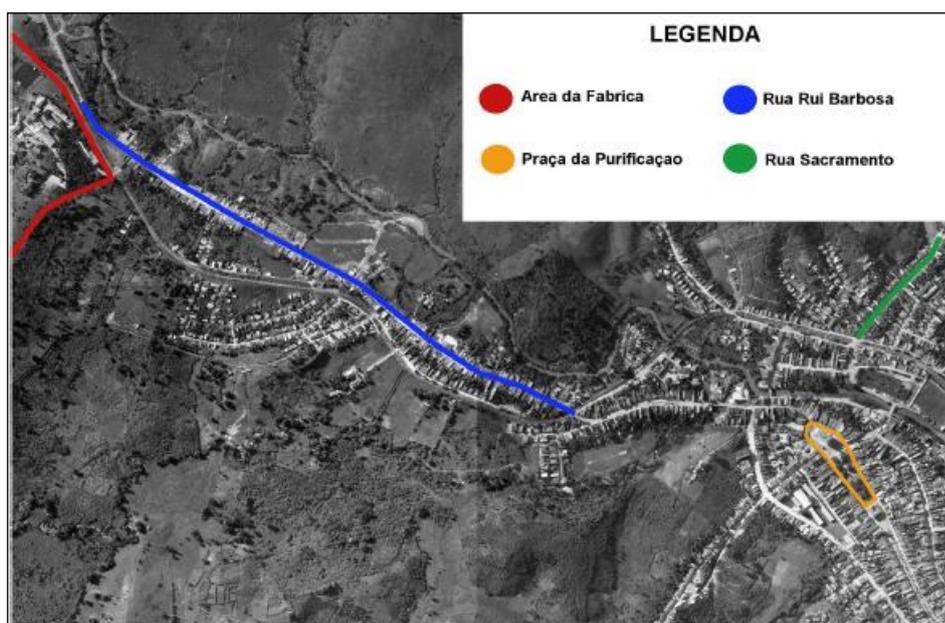
Critério (1): Quintais com presença, abundância e frequência de alimentos vegetais, além do potencial consumo pela população; **Critério (2):** Um mínimo de quatro ensaios realizados para a determinação de Pb e Cd em vegetais; **Critério (3):** Valores orientadores CONAMA 420/2009 e 25% dos pontos analisados por Pb e Cd no solo; **Critério (4):** Espécies vegetais com concentrações mensuráveis acima do limite de detecção do método para os contaminantes Pb e Cd.

Figura 3.2 - Processo de pesquisa

3.2.1 Área de estudo

No presente trabalho a área de estudo foi identificada e dividida em três subáreas, a saber:

a) Quintais com a presença de hortas e plantas com frutas comestíveis das Ruas Rui Barbosa e Sacramento, identificadas no projeto Purifica (2002) como áreas prioritárias de investigação para mitigação do problema de contaminação do solo. No ano de 2008, a equipe do GEOAMB/CEPED realizou trabalho de investigação preliminar com o objetivo de comprovar a presença de escória nos quintais. Neste trabalho foram coletadas amostras de solo e escória dos quintais. A escolha das ruas levou em consideração a localização, o histórico de utilização de escória para aterro de pavimentação por parte da prefeitura da cidade e a utilização de escória para aterro de casas e quintais por parte da população. A Figura 3.3 apresenta as áreas de estudo.

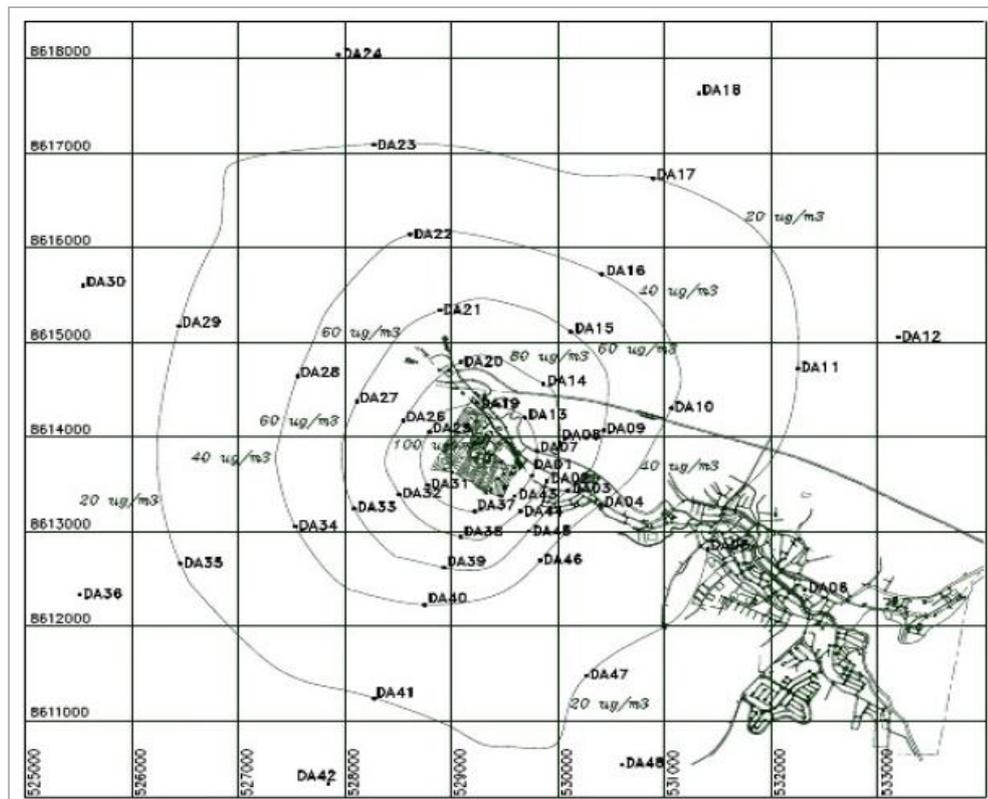


Fonte: Rabelo, 2010.

Figura 3.3 - Localização das Ruas Rui Barbosa, Sacramento e área da fábrica

b) A área geográfica situada no entorno da COBRAC e vinculada à dispersão das antigas emissões atmosféricas da fábrica. Esta área corresponde à região onde foi realizada a simulação da dispersão atmosférica em meados de 2008 pela empresa Ecológica junto ao GEOAMB. O trabalho teve como objetivo a investigação e estimação da dispersão das emissões atmosféricas na época de atuação da fábrica localizando assim, as regiões onde ocorreram as maiores concentrações de poluentes.

Os resultados obtidos das simulações numéricas realizadas foram projetados na forma de linhas de isovalores de concentração no ar, conforme apresentado na Figura 3.4. De posse dos dados das emissões atmosféricas (linhas de isovalores), foram desenhados oito eixos imaginários a cada 45°, tendo como centro a chaminé da fábrica, e com extensão de até 5 km deste ponto. A interseção destes eixos com as linhas de isovalores formaram seis pontos de amostragem por eixo, totalizando 48 pontos de amostragem de solo, conforme pode ser visto na Figura 3.4 (RABELO, 2010). No presente trabalho foram coletadas amostras de gramíneas nestes mesmos pontos.



Fonte: GEOAMB, 2008

Figura 3.4 - Planta da Cidade de Santo Amaro com especificações dos pontos de amostragem no solo devido aos estudos das emissões atmosféricas

Na Figura 3.5 se apresenta a área entorno da fábrica, observando no centro da fotografia a chaminé da ex-metalúrgica.



Fonte: GEOAMB, 2009

Figura 3.5 – Área entorno da fábrica

c) A localidade de Oliveira dos Campinhos, localizada a aproximadamente 20 Km do centro de Santo Amaro, que foi escolhida como área de referência para a coleta de vegetais e solo devido às semelhanças do tipo de solo e aos hábitos da população desta localidade.

3.2.2 Seleção dos alimentos vegetais e gramíneas objeto de estudo

Os alimentos vegetais a estudar foram determinados mediante os critérios de presença e abundância nos quintais, além do potencial consumo pela população. Para esta seleção foi necessário a elaboração e aplicação de questionários padronizados como ferramenta de pesquisa, abordando dados sócio demográficos e um inquérito de presença de espécies vegetais em quintais. Foram respondidos 119 questionários aplicados em famílias moradoras da Rua Rui Barbosa. As questões específicas do questionário sobre presença de espécies vegetais nos quintais são apresentadas no apêndice A.

Logo da obtenção das respostas os dados foram quantificados determinando as ocorrências de cada vegetal encontrado no total dos quintais estudados. Os alimentos vegetais originalmente selecionados corresponderam às espécies acerola (*Malpichia glabral*), aroeira

(*Schinus molle*), banana (*Musa paradisiaca*), capim santo (*Cytopogon citratus*), cana (*Arundo donax. L*), cidreira (*Lippia alba*), goiaba (*Psidium cattleianum*), limão (*Citrus limonum*), mamão (*Carica papaya*), manga (*Mangifera indica*) e pimenta (*Capsicum frutescens*). As ocorrências destes vegetais inicialmente contemplados são expostas na Figura 3.6. Todos os vegetais selecionados correspondem a frutos e ervas utilizados na preparação de comidas e/ou infusões pela população. Posteriormente à identificação das espécies a estudar se planejou o trabalho de campo focando a coleta das espécies selecionadas.

Porém, devido a variáveis tais como disponibilidade do morador para realização das coletas, estação do ano e existência dos vegetais no local, não foi possível a coleta de todas as espécies vegetais contempladas originalmente, em quantidade suficiente para a realização dos ensaios e análises pretendidas. Desta forma, algumas das espécies contempladas inicialmente para ser analisadas foram trocadas por outras espécies abundantes e disponíveis no momento da coleta, tais como alumã (*Veronia bahiensis tol*), boldo do Chile (*Peumus boldus molina*), laranja (*Citrus aurantium*) e mandioca (*Manihot esculenta*). Além disso, no momento da análise e apresentação dos resultados optou-se por selecionar os frutos, ervas e gramíneas com mínimo de quatro ensaios realizados.

Desta maneira, as espécies vegetais utilizadas nas avaliações foram acerola (*Malpichia glabra*), alumã (*Veronia bahiensis tol*), aroeira (*Schinus molle*), mandioca (*Manihot esculenta*), banana (*Musa paradisiaca*), boldo do Chile (*Peumus boldus molina*), capim santo (*Cytopogon citratus*), cana (*Arundo donax. l*), cidreira (*Lippia Alba*), goiaba (*Psidium cattleianum*), laranja (*Citrus aurantium*), limão (*Citrus limonum*) e manga (*Mangifera indica*) totalizando treze espécies.



Figura 3.6 - Ocorrências de vegetais encontrados nos quintais analisados na Rua Rui Barbosa

Na localidade de Oliveira dos Campinhos foram selecionadas as espécies vegetais, banana, limão, aroeira, cana, cidreira, capim santo, alumã, boldo do Chile, para a determinação dos contaminantes de interesse.

As gramíneas objetos de estudo foram selecionadas mediante os critérios de presença e abundância nos pontos vinculados às antigas emissões atmosféricas da fábrica. Escolheram-se diferentes espécies de gramíneas tais como capim de burro (*Capim elieusine indica*) e capim braquiária (*Capim brachiaria decumbens*), entre outras, presentes nos pontos de coleta da área.

As coletas de amostras de alimentos vegetais e gramíneas da área de estudo foram realizadas em duas campanhas: a primeira foi realizada no mês de Junho de 2009 e a segunda em Agosto de 2010. As espécies vegetais coletadas foram identificadas com seu respectivo nome científico pela equipe do CEPED através da utilização de um herbário de referência. O mesmo processo foi utilizado na identificação das espécies da segunda campanha.

Durante a execução da coleta de frutos e gramíneas em ambas as campanhas, concomitantemente foram coletadas amostras de solo superficial (primeiros 20 cm) nos mesmos pontos onde se desenvolviam as espécies vegetais avaliadas (quintais com horta e área no entorno da fábrica).

3.3 ANÁLISE LABORATORIAL

3.3.1 Determinação do conteúdo de Pb e Cd em alimentos vegetais e gramíneas

A determinação das concentrações dos contaminantes de interesse nas amostras obtidas na primeira campanha foi realizada mediante a técnica de Espectrometria de absorção atômica por Chama. Já na segunda campanha e em função do alto número de amostras que apresentaram conteúdos abaixo do limite de detecção decidiu-se utilizar a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por forno de grafite com o objetivo de melhorar o limite de detecção do método nos ensaios. Os procedimentos de ambas as técnicas são aprofundados a seguir. Cabe ressaltar que além dos contaminantes de interesse (Pb e Cd) foram mensurados

na primeira campanha os elementos Zn e As, contaminantes característicos da indústria metalúrgica de Pb.

A primeira campanha envolveu um total de 65 ensaios para a mensuração do conteúdo dos metais Pb e Cd (além de Zn e As), obtendo os teores em frutas e ervas cultivadas nos quintais da Rua Rui Barbosa. Para a determinação dos teores dos contaminantes de interesse nas gramíneas presentes na área entorno da fábrica realizaram-se 33 ensaios. A determinação das concentrações dos metais Pb e Cd foi realizada mediante o seguinte procedimento apresentado de forma simples: (1) lavagem das amostras com água deionizada, (2) secagem à 60°C até peso constante, (3) aquecimento por microondas e digestão com ácido nítrico (HNO₃) em sistema fechado, finalizando com a (4) quantificação com emprego da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA-chama) por chama. Os ensaios foram realizados em amostras de polpa dos frutos, folhas e/ou caule segundo a espécie analisada, todas correspondendo a partes comestíveis dos vegetais coletados. As determinações dos metais de interesse foram realizadas em laboratório do CEPED.

A segunda campanha envolveu um total de 42 amostras de frutas e ervas cultivadas nos quintais da Rua Rui Barbosa e Rua Sacramento. Para mensurar os conteúdos dos contaminantes Pb e Cd nas espécies vegetais foi necessário dividir o processo em três etapas, (1) acondicionamento e preparo de amostras, (2) abertura das amostras e (3) leitura das concentrações dos contaminantes de interesse. O processo pode ser sintetizado da seguinte forma: (1) lavagem das amostras com água deionizada, (2) secagem mediante estufa a uma temperatura de 65°C até peso constante, incluindo uma etapa de controle do peso (pesagem), (3) moagem do material mediante gral pistilo até um tamanho de partícula passando pela peneira 80 *mesh*, (4) peneiramento até a obtenção de 10 gramas de material, (5) digestão com ácido nítrico (HNO₃) em sistema fechado e aquecimento mediante bloco digestor e por último, (6) a quantificação com emprego da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por forno de grafite (EAA-grafite). Todo o processo para a determinação dos contaminantes de interesse incluíram as etapas de descontaminação e lavagem dos materiais utilizados. O diagrama do processo é exposto na Figura 3.7. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estudos em Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Católica do Salvador (UCSAL). No apêndice B, se apresentam as tabelas do processo do controle de pesagem (Tabela 04) e os resultados obtidos da mensuração (Tabela 06). Da mesma forma, o protocolo utilizado para a determinação dos contaminantes de interesse nas espécies vegetais é apresentado no apêndice D.

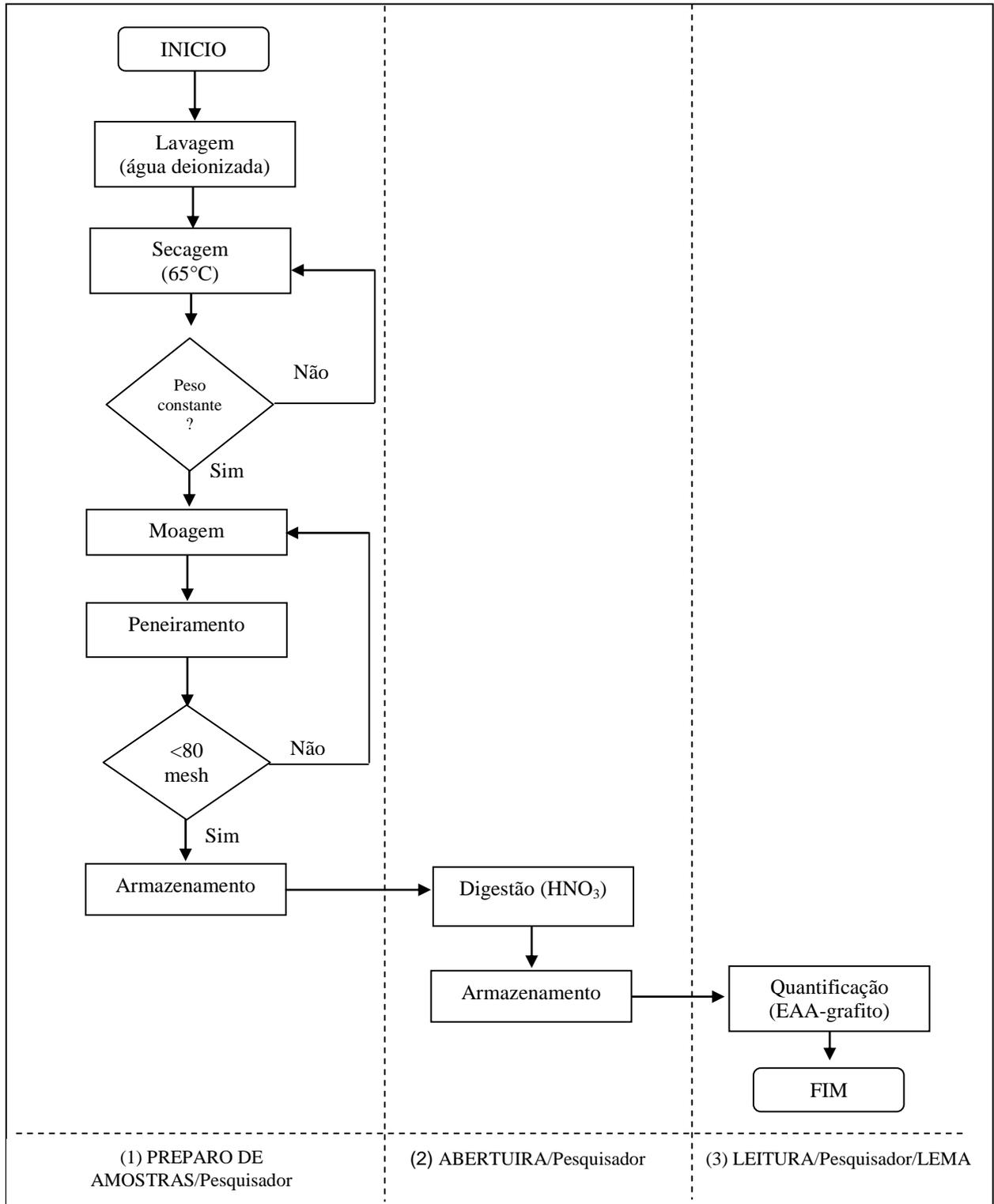


Figura 3.7 – Diagrama de processo para a determinação de metais em espécies vegetais mediante a técnica de EAA-grafito

3.3.2 Acondicionamento e preparo de amostras de solo para análise química

As amostras de solo coletadas na segunda campanha foram acondicionadas e preparadas mediante o seguinte procedimento: (1) secagem da amostra completa ao ar livre por 16 horas até peso constante, (2) separação de pedras e elementos estranhos maiores a $>2\text{mm}$, (3) quarteamento da amostra de solo, (4) trituração e peneiramento do material $>2\text{mm}$, (5) moagem da amostra utilizando peneira de 80 *mesh* e finalmente (6) armazenamento do material. Cabe destacar que as amostras de solo da primeira campanha foram preparadas e acondicionadas pelo laboratório do CEPED.

3.3.3 Ensaios para a determinação dos metais Pb e Cd no solo

A técnica de análise empregada para a detecção dos teores de chumbo e cádmio no solo para amostras coletadas na primeira e segunda campanha foi a Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) por chama, através de métodos de digestão parcial e total, de forma a obter diferentes graus de concentração dos elementos de interesse.

O método de digestão parcial foi feito conforme a Norma ASTM 1971/95. Neste procedimento a amostra é digerida por microondas em temperatura de 121°C com os ácidos nítrico (HNO_3) e clorídrico (HCL), sendo posteriormente filtrada e levada para volume de 100 mL com água deionizada. Finalmente, os elementos químicos de interesse são quantificados por EAA-chama.

Já o método de digestão total foi feito conforme Norma US-EPA 3052. Semelhante ao método de digestão parcial, a amostra é digerida por microondas em temperatura de 180°C por 30 minutos com os ácidos nítrico (HNO_3), clorídrico (HCL) e fluorídrico (HF), sendo posteriormente filtrada e levada para volume de 100 mL com água deionizada. As substâncias de interesse são quantificadas por EAA-chama. Todos os ensaios para a determinação do conteúdo dos metais Pb e Cd da primeira campanha foram realizados pelo laboratório do Centro de pesquisas e desenvolvimento (CEPED).

Os resultados dos ensaios realizados mediante ambos os métodos (digestão parcial e total) não apresentaram grandes diferenças, sendo escolhido o método de digestão parcial para

a realização dos ensaios nas amostras de solo restantes. Da mesma forma, a determinação dos metais no solo na segunda campanha foi realizada através do método de digestão parcial no laboratório LEMA da Universidade Católica do Salvador. O processo completo desde o acondicionamento, preparação e quantificação dos metais de interesse no solo é apresentado no diagrama de processo da Figura 3.8.

O controle do processo de pesagem de solo se expõe na Tabela 05 do apêndice B. O protocolo utilizado para a determinação dos contaminantes de interesse no solo é apresentado no apêndice D.

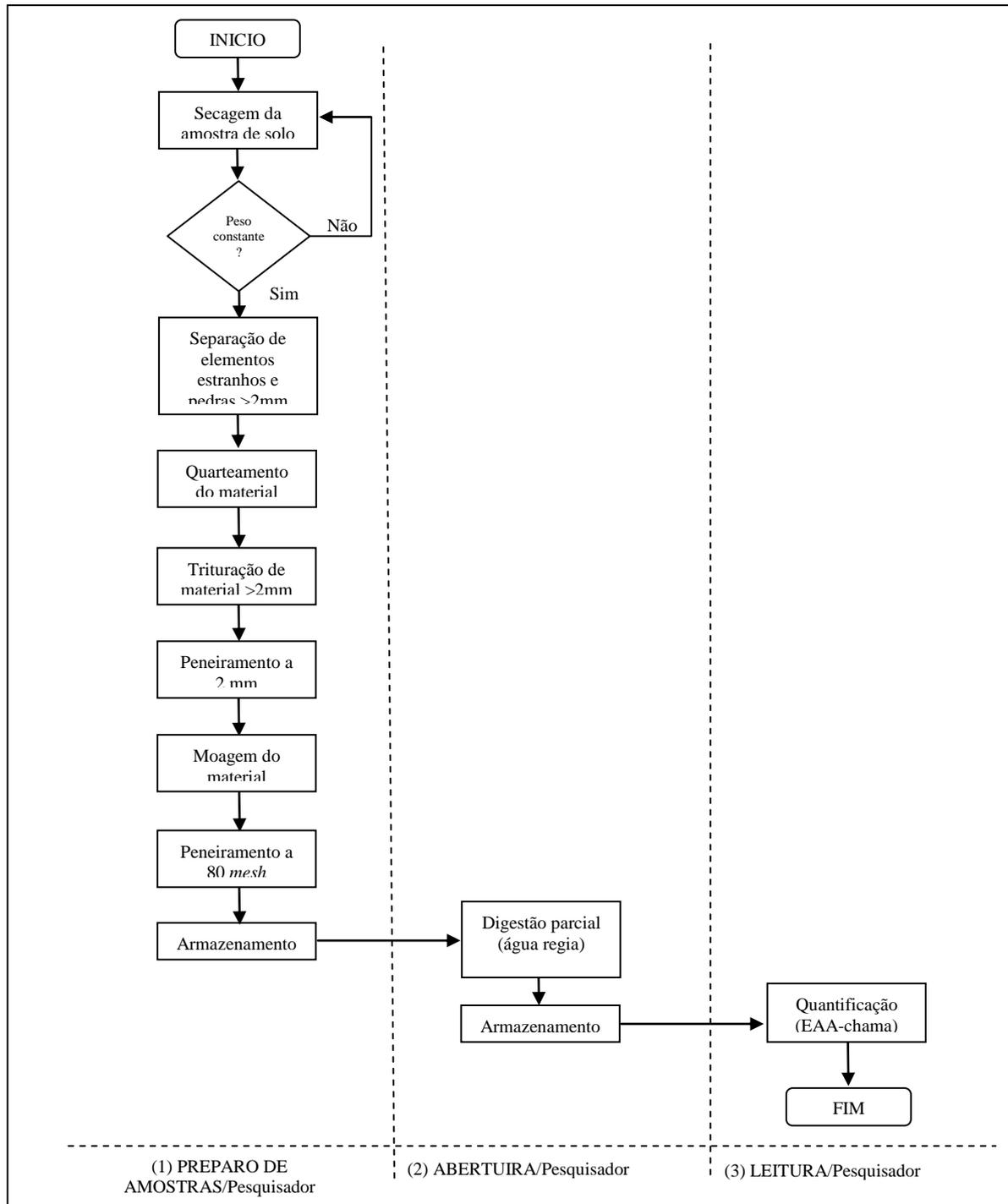


Figura 3.8 – Diagrama do processo para a determinação de metais em solo mediante a técnica de EAA-chama

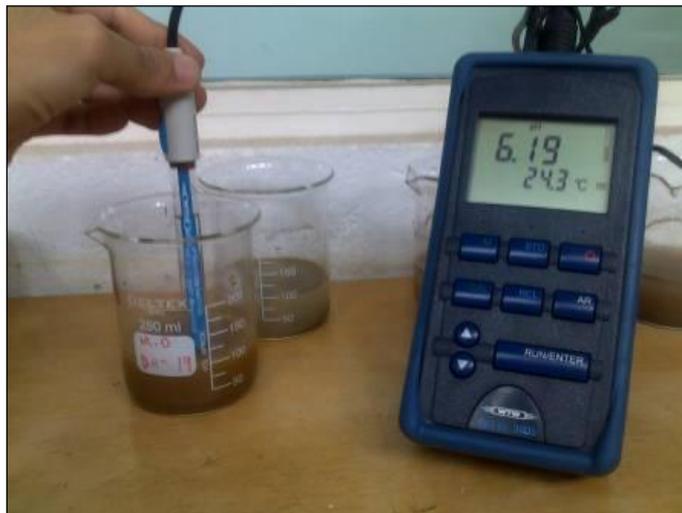
3.3.1 Preparação de amostras de solo para determinação de pH, MO e IP

Para a determinação das características do solo pH e MO, se procedeu à preparação de um total de 30 amostras compostas de solo de 500 gramas aproximadamente e anteriormente homogeneizada em função do número de pontos coletados nos quintais (amostras compostas). Posteriormente a amostra foi dividida em duas porções de 250 gramas, uma para a determinação de pH e outra para mensuração do conteúdo de matéria orgânica, sendo em seguidas depositadas em sacos plásticos devidamente etiquetados.

As amostras selecionadas para a determinação do índice de plasticidade foram escolhidas mediante caracterização táctil-visual. O total de amostras para a determinação do índice de plasticidade foi de nove devido às semelhanças dos tipos de solo nos pontos avaliados.

3.3.2 Determinação do pH do solo

Para determinar o pH do solo, procedeu-se a secar 100 gramas de solo em uma estufa a 60°C por 24 horas. A amostra de solo foi então triturada, moída e peneirada utilizando a malha de 80 *mesh* (180 μm). O equipamento para a mensuração do pH foi calibrado seguindo as indicações do fabricante e utilizando soluções tampão pH 4,0 a 25 °C e pH 7,0 a 25°C.



Fonte: GEOAMB (2010)

Figura 3.9 - Mensuração de pH do solo

Utilizou-se uma relação peso: volumem de 1:10, ou seja, a cada 10 gramas de solo seco se adicionou 100 mL água destilada, se agitou a solução obtida (água destilada + solo), deixando em repouso por 1 hora. Posteriormente se agitou a solução novamente procedendo à leitura do pH mediante pH-metro. Para a mensuração do pH do solo se utilizou como referência a metodologia indicada pela EMBRAPA (1997).

Os materiais utilizados foram gral pistilo, balança de precisão; sacos plásticos; peneira de 80 *mesh*; recipientes; pH metro multiparâmetro modelo multi 340i; água destilada; estufa; béquer.

3.3.3 Determinação de matéria orgânica do solo

Para determinar o conteúdo de matéria orgânica do solo se precedeu a colocar uma amostra de solo em um cadinho de porcelana com um peso aproximado de 150 gramas. Em seguida a amostra foi secada na estufa a 60° C por 48 horas e posteriormente colocada na mufla a 600°C por duas horas. O conteúdo de matéria orgânica se determinou através da diferença de peso da amostra antes e depois da calcinação. Todos os ensaios foram realizados em triplicata apresentando nos resultados os valores dos conteúdos médios obtidos na determinação.

3.3.4 Determinação do índice de plasticidade (IP)

Para a determinação do índice de plasticidade foi necessário a realização de ensaios de limites de consistência para determinar os limites de liquidez (w_L) e plasticidade (w_p) do solo. Os ensaios foram realizados pela equipe do laboratório de mecânica de solos da Universidade Católica do Salvador (UCSAL) em um total de nove amostras de solo. Os procedimentos de ambas as determinações são expostos a continuação utilizando como referência a apostila de mecânica de solo dos professores Machado & Carvalho.

Determinação do limite de liquidez (w_L): a determinação do limite de liquidez do solo foi realizada seguindo-se o seguinte procedimento: 1) colocou-se na concha do aparelho de

Casagrande uma pasta de solo passando #40, com umidade próxima de seu limite de plasticidade. 2) fez-se um sulco na pasta com um cinzel padronizado. 3) Aplicaram-se golpes à massa de solo posta na concha do aparelho de Casagrande, girando-se uma manivela, a uma velocidade padrão de 2 golpes por segundo. Esta manivela, solidária a um eixo, o qual por possuir um excêntrico, faz com que a concha do aparelho de casagrande caia de uma altura padrão de aproximadamente 1cm. 4) Contou-se o número de golpes necessário para que a ranhura de solo se fechasse em uma extensão em torno de 1cm. 5) Repetiu-se este processo ao menos 5 vezes, empregando-se valores de umidade crescentes. 6) lançaram-se os pontos experimentais obtidos, em termos de umidade versus log N° de golpes. 7) ajustou-se uma reta passando por esses pontos. O limite de liquidez correspondeu à umidade para a qual foram necessários 25 golpes para fechar a ranhura de solo.

Determinação do limite de plasticidade (w_p): a determinação do limite de plasticidade do solo foi realizada seguindo-se o seguinte procedimento: 1) preparou-se uma pasta com o solo que passa na #40, fazendo-a rolar com a palma da mão sobre uma placa de vidro esmerilhado, formando um pequeno cilindro. 2) quando o cilindro de solo atingiu o diâmetro de 3mm e apresentou fissuras, mediu-se a umidade do solo. 3) esta operação foi repetida pelo menos 5 vezes, definido assim como limite de plasticidade o valor médio dos teores de umidade determinados.

Desta forma o índice de plasticidade (IP) foi determinado pela seguinte expressão:

$$IP = w_L - w_p \quad (3)$$

A importância da determinação do índice de plasticidade do solo no presente trabalho é explicada devido a que este parâmetro permite inferir outras características do solo tais como, capacidade de troca catiônica, fração argila e superfície específica, características relacionadas com a mobilidade dos contaminantes em um solo específico.

3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS

3.4.1 Estatística descritiva

Para avaliar as concentrações dos metais de interesse detectadas nas espécies vegetais analisadas, determinaram-se as medidas estatísticas de tendência central e dispersão de dados tais como média aritmética (média) e desvio padrão (DP) sempre quando fosse apropriado. Na maioria dos casos se optou pela utilização do indicador moda (moda) como medida de tendência central, devido à variabilidade observada nos dados. Para a realização das análises os vegetais foram agrupados em frutos, ervas e capim. Definiu-se como quatro o valor mínimo de ensaios para a apresentação dos resultados e determinação dos valores estatísticos individuais das concentrações dos contaminantes por espécies.

Já nas estatísticas descritivas das matrizes de dados determinaram-se as medidas estatísticas de tendência central e dispersão de dados tais como média aritmética (média), mediana (mediana), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV). Os resultados obtidos para cada variável de estudo são expostos através de diagramas de caixa, onde pode se apreciar as medidas de posição das variáveis analisadas. Na Figura 3.10 se apresenta o diagrama de caixa e sua correspondente simbologia.

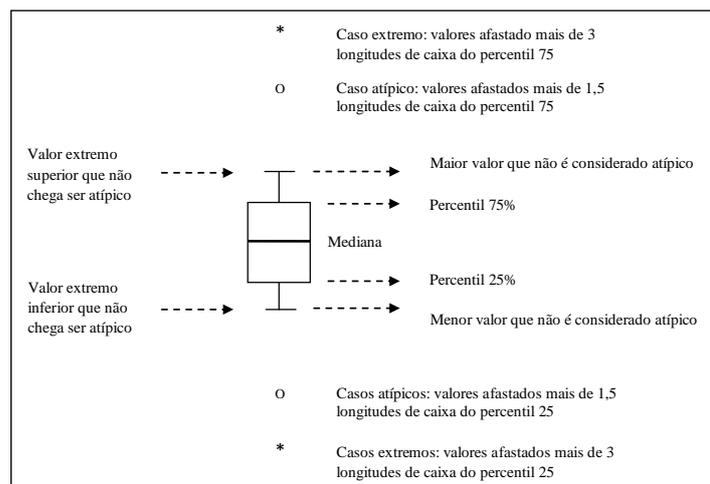


Figura 3.10 - Simbologia explicativa do diagrama de caixa

3.4.2 Testes de normalidade e transformação linear

Nas variáveis de estudo foram aplicados os testes de normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilks, além de acompanhar estes com o gráfico de probabilidade Q-Q normal. O objetivo da aplicação dos testes foi conhecer se as variáveis analisadas pertencem a uma distribuição normal ou não, já que dados que apresentam este tipo de distribuição facilitam a análise estatística e posterior estabelecimento de correlações simples e/ou múltiplas. Os testes foram realizados mediante o auxílio do software SPSS Statistics versão 17.0. Em função dos resultados das análises, os dados foram transformados através da função logaritmo natural sempre quando fosse apropriado. Tanto os testes de normalidade como suas correspondentes gráficas são apresentados no apêndice C.

3.4.3 Relações estatísticas entre os conteúdos de metais (Pb,Cd,Zn) presentes em vegetais e características físico-químicas do solo

As diferentes variáveis determinadas no presente estudo tais como concentrações (mg/kg) dos metais Pb, Cd, Zn em vegetais, seu respectivo conteúdo no solo e as características físico químicas pH, matéria orgânica (%) e índice de plasticidade (adimensional) do solo foram relacionadas utilizando métodos de estatística inferencial. As relações primeiramente foram expostas mediante diagramas de dispersão e posteriormente se desenvolveu análises de correlações lineares simples e múltiplas. Vale destacar que o elemento Zn foi considerado na análise devido à disponibilidade de ensaios realizados do mesmo e o possível efeito antagônico deste elemento na absorção de Cd pelos vegetais reportado por Mendez–Romero *et al.*, (2003). Todas as variáveis de estudo a relacionar foram analisadas através de estatística descritiva. A seguir se apresentam os critérios e técnicas utilizadas para o estudo destas relações.

3.4.3.1 *Critérios de seleção de dados*

Para o estudo das relações entre as diferentes variáveis de estudo se utilizaram dois critérios na seleção de dados:

- (1) Seleção de pontos em função dos resultados de ensaios que apresentaram conteúdos mensuráveis de Pb nos vegetais avaliados. A estes pontos se adicionaram seus respectivos valores de concentração de Cd e Zn em vegetais e solo (Pb, Cd e Zn).
- (2) Seleção de pontos e seus correspondentes conteúdos de Pb e Cd anteriormente mensurados no solo, em função dos valores orientadores estabelecidos pela resolução CONAMA N°420/2009 para qualidade de solo. Nos pontos selecionados se realizaram ensaios para a determinação dos parâmetros pH, matéria orgânica e índice de plasticidade.

Para cada critério se associa um conjunto de dados denominados neste trabalho como matriz de correlações A (critério 1) e B (critério 2).

3.4.3.2 *Seleção de dados para a matriz de correlações A. Relações estatísticas entre teores de metais presentes em vegetais e seus respectivos teores no solo*

O conjunto de dados matriz de correlações A, apresenta os conteúdos de Pb, Cd e Zn mensurados em vegetais e seu respectivo teor no solo. A seguir se expõem as diferentes variáveis a relacionar em função desta matriz.

3.4.3.3 *Relações estatísticas entre teores de Pb presentes em vegetais e seu respectivo teor no solo*

Para o estudo das relações entre as variáveis, primeiramente foram selecionados os teores de Pb em vegetais e seu respectivo teor no solo da matriz de dados A. O objetivo de realizar esta correlação é conhecer a existência e o tipo da relação entre ambas as variáveis

sem influências terceiras, neste sentido a análise destas variáveis foi realizada de forma isolada apresentando uma maior quantidade de dados. A análise foi realizada em um total de 46 pontos que apresentaram conteúdos mensuráveis dos contaminantes de interesse. Os dados utilizados se apresentam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Conjunto de dados da matriz correlações A – Pb solo e Pb vegetais

n	Pontos	Concentrações (mg/kg)	
		Pb no solo	Pb em vegetais
1	469	1311,00	15,00
2	455	4055,00	19,00
3	154	197,00	15,60
4	593	627,00	30,80
5	597	3800,00	18,60
6	134	432,00	10,30
7	661	3495,00	20,40
8	70	412,00	17,30
9	587	1461,00	44,80
10	DA1	2224,00	820,00
11	DA2	2763,00	283,00
12	DA3	1716,00	30,80
13	DA4	173,00	29,10
14	DA13A	273,00	19,40
15	DA19	340,00	74,90
16	DA33	53,90	18,50
17	DA40	48,90	15,00
18	DA41	44,00	17,00
19	DA43	3278,00	59,50
20	DA46	40,00	10,00
21	465	1074	0,18
22	258	1578	1,49
23	585	1677	0,49
24	256	282	2,67
25	166	127	115
26	492	494	32,37
27	659	3346	16,74
28	467	600	13,15
29	467	1779	8,52
30	615	2449	6,94
31	493	3235	21,10
32	352	985	78,96
33	569	9653	25,6
34	25	148	3,59
35	31	103	5,06
36	33	158	51,7
37	35	289	0,36
38	52	572	24,8
39	76	279	1,26
40	86	169	6,58
41	IFBA	769	23
42	IFBA1	973	1,61
43	IFBA3	720	10,7
44	Bariri1	88,20	3,89
45	Bariri2	96,60	12,26
46	Subaé	283	22,23

3.4.3.4 Relações estatísticas entre teores de metais nas espécies vegetais e seu respectivo conteúdo no solo

Embora os contaminantes de interesse correspondam ao Pb e Cd, em função da disponibilidade dos dados e a metodologia desenvolvida se decidiu inserir o elemento Zn de forma complementar a análise. A adição deste elemento se justifica no possível efeito antagônico exposto por Mendez–Romero *et al.*, (2003) e as altas concentrações encontradas no solo da área atingida pela contaminação.

Para a realização das correlações estatísticas entre os teores dos metais Pb, Cd e Zn presentes nos vegetais e seus respectivos conteúdos no solo, foram utilizados os dados da matriz A (20 pontos em função da disponibilidade de dados). Os conteúdos utilizados correspondem a valores obtidos em frutas, ervas e gramíneas das áreas de estudo. Foram correlacionados os teores de Pb, Zn em vegetais frente Pb, Cd e Zn no solo, além das correlações entre os contaminantes no mesmo meio (solo e vegetais), com o objetivo de observar as possíveis interações entre estes. Não foi possível a realização das correlações dos teores de Cd nos vegetais por apresentar um número insuficiente de ensaios com conteúdos mensuráveis necessários para análise. Os dados a correlacionar se expõem na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Conjunto de dados matriz de correlações A

N	Pontos	Conteúdo de metais pesados no solo (mg/kg)				Conteúdo de metais pesados nos vegetais (mg/kg)			
		Pb	Cd	Zn	As	Pb	Cd	As	Zn
1	469	1311,00	<5	1160,00	<5	15,00	<5	<5	81,80
2	455	4055,00	11,00	8738,00	<5	19,00	<5	<5	64,80
3	154	197,00	<5	190,00	-	15,60	7,39	<5	224,00
4	593	627,00	5,90	817,00	<5	30,80	<5	<5	96,20
5	597	3800,00	16,60	4089,00	8,99	18,60	<5	<5	136,00
6	134	432,00	<5	247,00	<5	10,30	<5	<5	48,20
7	661	3495,00	22,80	1322,00	6,40	20,40	<5	<5	59,50
8	70	412,00	<5	290,00	-	17,30	<5	<5	44,30
9	587	1461,00	7,59	1445,00	<5	44,80	<5	<5	100,00
10	DA1	2224,00	13,30	36,70	7,64	820,00	7,99	<5	300,00
11	DA2	2763,00	13,40	2986,00	6,45	283,00	<5	<5	105,00
12	DA3	1716,00	10,10	1400,00	<5	30,80	<5	<5	109,00
13	DA4	173,00	<5	233,00	<5	29,10	<5	<5	143,00
14	DA13A	273,00	<5	88,20	<5	19,40	<5	<5	86,60
15	DA19	340,00	<5	120,00	-	74,90	<5	<5	127,00
16	DA33	53,90	<5	69,90	<5	18,50	<5	<5	46,00
17	DA40	48,90	<5	54,90	-	15,00	<5	<5	44,00
18	DA41	44,00	<5	73,00	<5	17,00	<5	<5	45,90
19	DA43	3278,00	16,00	364,00	<5	59,50	<5	<5	64,40
20	DA46	40,00	<5	80,20	<5	10,00	<5	<5	43,90

N:numero de pontos; DA pontos da área externa da fábrica; os números representam as moradias avaliadas

3.4.4 Seleção de dados para a matriz de correlações B. Relações estatísticas entre características físico-químicas do solo, teores de metais no solo e vegetais

Totalizando 95 ensaios de solo para a determinação dos metais de interesse, foram selecionados inicialmente 24 pontos (25%) dos mesmos. Posteriormente e em função dos valores orientadores para Pb e Cd estabelecidos pela Resolução CONAMA N°420/2009 para qualidade de solo, se desenvolveu um modelo amostral estratificado uniforme, escolhendo os pontos que apresentaram conteúdos dos contaminantes de interesse no solo e classificando estes em faixas entre cada valor orientador para Pb e Cd. O modelo estratificado uniforme de escolha de dados foi modificado em função da disponibilidade do número de amostras. Finalmente se escolheram 30 pontos (31%) dos pontos ensaiados (em função dos valores orientadores para ambos os contaminantes) para a mensuração dos parâmetros pH e matéria orgânica. Além disso, nove destes pontos destes foram selecionados para a determinação do parâmetro índice de plasticidade. Cabe destacar que dentro dos 30 pontos selecionados existem quatro que estão presentes em ambas as seleções (em função do Pb e Cd).

Os ensaios corresponderam a análises realizadas em amostras compostas de solo correspondentes a quintais e pontos da área entorno da fábrica. As amostras foram conservadas nos laboratórios do CEPED e de geotécnia ambiental da UFBA (GEOAMB).

O objetivo de trabalhar em função dos valores orientadores da resolução CONAMA foi observar e comprovar se estes possuem correspondência com a presença de teores de contaminantes em espécies vegetais, ou seja, se os conteúdos dos contaminantes no solo estabelecidos nas diferentes faixas orientadoras tem relação com a transferência de contaminantes para as espécies vegetais, confirmando o risco ou não para a população por consumo alimentar.

Os valores orientadores estabelecidos na resolução (CONAMA 420/2009) assumem intrinsecamente uma relação entre o conteúdo dos contaminantes no solo e o potencial risco sobre diferentes receptores tais como águas subterrâneas, plantas, animais e humanos, definindo valores máximos e permitindo classificar um solo como contaminado. Desta forma, os valores orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo. A seguir, são apresentadas as definições de interesse adotadas pela CONAMA e utilizadas neste trabalho:

- Valor de referência de qualidade (VRQ): corresponde à concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análise físico-química de amostras de diversos tipos de solo.
- Valor de prevenção (VP): corresponde à concentração limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais.
- Valor de investigação (VI): corresponde à concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Nas Tabelas 3.3 e 3.4 se apresentam o modelo amostral em função dos valores orientadores para ambos os contaminantes. Posteriormente se apresenta a Tabela 3.5 que expõe a matriz de dados B, desenvolvida em função do modelo amostral. Os valores mensurados das variáveis pH, matéria orgânica e índice de plasticidade são expostos na Tabela 01 do apêndice B e resumidas no capítulo de resultados e discussões.

Tabela 3.3 - Frequência e seleção de número de amostras em função dos valores orientadores para Pb em solo

Valores orientadores para solo contaminante Pb	Faixas (mg/kg)	Frequência quintais	Frequência DA	Frequência total	Porcentagem da população (%)	Amostra estratificada proporcional	Amostra estratificada uniforme	Amostra escolhida
Limite de detecção do método – qualidade	10-17	0	6	6	7	2	4	3
Qualidade-prevenção	17-72	1	17	18	21	5	4	4
Prevenção- investigação agrícola	72-180	4	15	19	21	5	4	4
Investigação agrícola – residencial	180-300	4	4	8	8	2	4	5
Investigação residencial – industrial	300-900	10	3	13	14	3	4	6
Investigação industrial	>900	26	5	31	31	7	4	8

Tabela 3.4 - Frequência e seleção de número de amostras em função dos valores orientadores para Cd em solo

Valores orientadores para solo contaminante Cd	Faixas (mg/kg)	Frequência quintais	Frequência DA	Frequência total	Porcentagem da população (%)	Amostra estratificada proporcional	Amostra estratificada uniforme	Amostra escolhida
Abaixo do valor de qualidade	0,5-1,3	-	-	-	-	-	-	-
Qualidade	1,3-5	-	-	-	-	-	-	-
Limite de detecção do método - investigação residencial	5-8	32	44	76	81	19	8	6
Investigação residencial – industrial	8-20	10	6	16	17	4	8	3
Investigação industrial	>20	3	0	3	2	1	8	2

No caso do número de amostras selecionadas em função dos valores orientadores para Cd, se decidiu escolher 6, 3 e 2 amostras para cada faixa respectivamente devido à falta de material suficiente na faixa de investigação industrial.

Tabela 3.5 - Conjunto de variáveis matriz de correlações B

	Pontos	Conteúdo de metais no solo				Conteúdo de metais nos vegetais			
		Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	507	810	6,29	824	<5	-	-	-	-
2	226	160	<5	113	-	<4	<2	<2	<4
3	659	3346	24,8	452	7,1	-	-	-	-
4	DA-21	204	<5	382	<5	<10	<5	-	62,9
5	DA-29	10,2	<5	-	-	-	-	-	-
6	587	1461	7,59	1445	<5	44,8	<5	-	-
7	174	91,6	<5	109	<5	-	-	-	-
8	DA-43	3278	16	364	<5	59,5	<5	-	64,4
9	462	731	<5	1151	6	<4	<2	<2	<4
10	384	945	<5	1385	6,29	-	-	-	-
11	DA-47	65	<5	61	<5	<10	<5	<5	66,9
12	100	196	<5	198	-	<10	<5	<5	29,8
13	483	222	<5	161	<5	-	-	-	-
14	DA-2	2763	13,4	2986	6,45	283	<5	<5	105
15	569	9653	31	4944	30	25,6	<5	-	-
16	DA-15	83,5	<5	90,4	<5	<10	<5	<5	84,2
17	DA-19	340	<5	120	<5	74,9	<5	-	127
18	DA-26	178	<5	77,4	<5	<10	<5	<5	25,5
19	DA-31	35	<5	54	<5	<10	<5	<5	18,5
20	388	3995	10,9	8512	6,3	-	-	-	-
21	154	197	<5	190	-	15,6	7,39	<5	224
22	DA-18	16,5	<5	-	-	<4	<2	<4	<2
23	DA-17	23,9	<5	-	-	<10	<5	<5	43,5
24	493	523	<5	313	6,99	<10	<5	-	-
25	124	519	<5	414	-	<10	<5	<5	36,4
26	DA-20	10,1	<5	32,8	<5	<10	<5	<5	41,4
27	485	3206	<5	623	5,99	-	-	-	-
28	164	63,9	<5	72	<5	<10	<5	<5	59,9
29	DA-38	256	<5	61,9	<5	<10	<5	<5	11
30	498	420	<5	313	<5	-	-	-	-

3.4.5 Estatística inferencial

As diferentes relações entre as variáveis de estudo foram identificadas e quantificadas mediante diagramas de dispersão e as técnicas de correlações lineares simples e múltiplas respectivamente. Estas técnicas são descritas a continuação.

3.4.5.1 Diagramas de dispersão

Uma primeira aproximação que permite obter informação a respeito da relação de duas variáveis de maneira gráfica corresponde aos diagramas de dispersão. A forma da distribuição dos pontos no gráfico indica de maneira preliminar a forma, sentido e intensidade da

associação entre ambas as variáveis de estudo, podendo ser linear ou de outro tipo. Desta maneira, são apresentados os diagramas de dispersão com o objetivo de observar as possíveis relações, tendências e variações conjuntas entre os conteúdos dos contaminantes de interesse (Pb, Cd e Zn) presentes em vegetais, seu respectivo teor no solo e as características físico-químicas de estudo. Junto com os diagramas de dispersão se apresentam a linha de tendência e seus respectivos coeficientes de correlação (r) e determinação (r^2) quando apropriado.

3.4.5.2 Correlações estatísticas simples e múltiplas e análises de regressão múltipla

As correlações estatísticas permitem conhecer a existência da variação conjunta entre duas ou mais variáveis quantificando o grau de relação entre estas mediante a determinação de índices ou parâmetros. O parâmetro utilizado para avaliar a correlação linear das variáveis neste trabalho correspondeu ao coeficiente de correlação Rho de Spearman. O coeficiente de correlação Rho de Spearman é utilizado quando os dados apresentam valores extremos, devido a que estes influenciam os valores do coeficiente de correlação de Pearson (ORTEGA-MARTINEZ *et al*, 2009). Este parâmetro oscila entre 0 e 1, um valor de $r=0$ significa que as variáveis de estudo não apresentam uma correlação, enquanto que um valor de $r=1$, diz respeito a uma correlação perfeita. O valor absoluto de r será positivo se as duas variáveis crescem ou decrescem simultaneamente e negativo quando uma aumenta ao diminuir a outra. A escala de interpretação dos valores de r utilizada neste trabalho foi exposta por Ortega-Martinez *et al*, 2009).

Intervalos:

0,00-0,25	: Escassa ou nula
0,26-0,50	: Débil ou fraca
0,51-0,75	: Entre moderada e forte
0,76-1,00	: Entre forte e perfeita

Em função dos dados realizaram-se três tipos de correlações estatísticas:

- (1) Correlação linear simples entre as variáveis teor de Pb presente em vegetais e teor de Pb no solo. Os valores utilizados para esta análise corresponderam ao total dos

conteúdos mensurados em frutas, ervas e gramíneas e seu respectivo conteúdo no solo (matriz de correlações A, 45 pontos).

- (2) Correlação linear múltipla entre as variáveis teores de Pb, Cd, Zn presentes em vegetais e seu respectivo teor no solo (matriz de correlações A, 20 pontos).
- (3) Correlação linear múltipla entre as variáveis teor de Pb, Cd, Zn presentes em vegetais e seu respectivo teor no solo, além das características físico-químicas pH, matéria orgânica e índice de plasticidade (matriz de correlações B, 30 pontos).

3.5 ANÁLISE DE RESULTADOS

3.5.1 Concentrações de Pb e Cd nas espécies vegetais e solo

Os resultados obtidos depois do tratamento estatístico foram expostos primeiramente mediante tabelas identificando os valores mínimos e máximos das concentrações mensuradas para cada espécie vegetal, o teor médio mensurado, desvio padrão e o número de ensaios realizados e utilizados para a determinação do valor médio. Os resultados das concentrações de Pb e Cd foram comparadas com os limites máximos estabelecidos pela OMS para ambos os contaminantes em alimentos vegetais, além de valores obtidos em estudos anteriores e no local de referência (Oliveira dos Campinhos).

As relações entre as concentrações dos metais detectadas nas espécies vegetais, seu respectivo teor no solo e as características físicas químicas mensuradas nesta matriz, foram expostas mediante diagramas de dispersão, apresentando também a linha de tendência no gráfico, a expressão que representa a relação e seus respectivos coeficientes de correlação r e r^2 .

3.5.2 Seleção e determinação dos fatores de transferência solo-planta

Os alimentos vegetais e gramíneas selecionados para a determinação dos $FT_{\text{solo-planta}}$, foram escolhidos mediante o critério de presença de conteúdos dos contaminantes de interesse (Pb e Cd) nos ensaios realizados.

Para a determinação dos fatores de transferência solo-planta nas diferentes espécies vegetais analisadas, utilizou-se a seguinte expressão:

$$FT_{\text{solo-planta}} = C_{\text{planta}}/C_{\text{total-solo}} \quad (1)$$

Onde:

$FT_{\text{solo-planta}}$: fator de transferência solo-planta (adimensional)

C_{planta} : concentração do metal na espécie vegetal ou parte dela (mg/kg)

$C_{\text{total-solo}}$: concentração total do metal no solo (mg/kg)

Ambas as concentrações (solo e vegetais) correspondem a conteúdos médios determinados através das análises estatísticas. Os conteúdos médios de metais no solo utilizados para o cálculo dos $FT_{\text{solo-planta}}$ correspondem ao solo onde foram cultivadas as espécies vegetais analisadas.

3.5.3 Estimação de doses de ingestão para Pb e Cd e avaliação da exposição

A avaliação ou análise da exposição teve como objetivo estimar o tipo e magnitude da exposição dos receptores atuais e futuros, aos contaminantes de interesse presentes no meio analisado. A magnitude da exposição se expressa na determinação das doses diárias de ingestão ou exposição aos contaminantes pela população.

A fase da avaliação ou análise da exposição aos químicos chumbo e cádmio foi desenvolvida mediante o seguinte processo:

- Coleta de amostras de alimentos vegetais e gramíneas da área de estudo
- Determinação das concentrações dos metais mediante o emprego da técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica por chama e forno de grafite.

- Determinação da taxa de contato, frequência e duração da exposição, tempo médio e peso corporal da população susceptível através da utilização dos questionários padronizados (apêndice A).
- Determinação das doses diárias de exposição mediante a seguinte fórmula (ATSDR, 2005):

$$D=(C*TC*FE)/PC \quad (3)$$

Onde:

D : Doses de exposição (mg/kg/dia)

C : Concentração do contaminante (mg/kg)

TC : Taxa de consumo (kg/dia)

FE : Fator de exposição (adimensional)

PC : Peso corporal (kg)

O fator de exposição vem dado pela seguinte expressão (ATSDR, 2005):

$$FE=(F*ED)/AT \quad (4)$$

Onde:

F : frequência de exposição (dias*anos)

ED : duração da exposição (anos)

AT : tempo médio ($ED*365$ dias/anos)

Vale ressaltar que as concentrações de Pb e Cd determinadas nas espécies vegetais estão referidas a base seca. Além disso, as concentrações utilizadas para o cálculo das doses correspondem a conteúdos médios avaliados em frutas e ervas. O fator de exposição está baseado em um consumo de 7 dias/semana, 48 semanas em períodos de 6 e 17 anos. O valor do fator de exposição para exposições diárias é considerado como 1 segundo a ATSDR (2005), valor adotado no presente trabalho.

Com o intuito de caracterizar quantitativamente o risco aos contaminantes por consumo alimentar foi calculado o índice de perigo. A expressão utilizada é exposta por De Miguel (2003) mediante a seguinte fórmula:

$$HI=E/RfD \quad (2)$$

Onde:

HI : Índice de perigo

E : Doses de exposição (mg/kg-dia)

RfD : Dose de referencia (mg/kg-dia)

A seguir se apresentam algumas considerações gerais sobre as variáveis utilizadas para a quantificação das doses.

- Alimentos vegetais avaliados: Em função dos resultados obtidos nas etapas anteriores do presente estudo, foram selecionadas as espécies vegetais que apresentaram conteúdos mensuráveis dos contaminantes de interesse em quatro ensaios no mínimo. No caso de não apresentar conteúdos mensuráveis dos contaminantes (concentrações abaixo o limite de detecção do método, caso do cádmio) se utilizou o critério apresentado no trabalho de Castell et al., (2007), sendo determinadas as doses utilizando o valor de concentração do limite de detecção dividido por dois. Para a determinação das doses, as espécies vegetais foram agrupadas em frutas e ervas.
- População suscetível: Como população suscetível foram determinada crianças de 0 a 17 anos de idade, utilizando como referências os antecedentes históricos reportados por Carvalho *et al.*, (2005) e Costa (2001), além dos antecedentes expostos pela ATSDR (2007) e Moreira & Moreira (2004b). A população de crianças foi dividida em dois grupos de 0 a 6 anos e de 7 a 17, estimando se as doses de Pb e Cd para cada faixa através do consumo alimentar de vegetais.
- Peso corporal: O valor utilizado para a estimacão correspondeu ao peso corporal médio ao longo do período da exposição. Foram utilizados os pesos corporais médios durante este período por grupo.
- Taxa de consumo: A taxa de consumo reflete o intercâmbio com o meio por unidade de tempo. Utilizou-se o valor médio de consumo de frutas determinado pelo IBGE pela população brasileira, correspondendo a 132 g/dia. Para ervas o valor foi estabelecido em 5 gramas/dia, considerando o consumo de ervas na forma de infusão uma vez ao dia e baseado no conteúdo encontrado nos pacotes de chá produzidos industrialmente.
- Frequência e duração da exposição: Relacionam-se com os hábitos da população, nesta pesquisa e considerando as crianças de 0 até 17 anos, se utilizou o valor de 365

(dias/ano) para a frequência da exposição das crianças (considerando uso residencial com quintal) e uma duração da exposição de 6 e 17 anos para cada grupo avaliado.

- Cenário de exposição: Para este estudo se considerou um uso de solo ou cenário de exposição determinado como área residencial com quintal, explicado principalmente pelo potencial de consumo de alimentos produzidos nos quintais, além do espaço de lazer utilizado pelas crianças nas horas livres. Assumiu-se que 100% dos alimentos vegetais presentes nos quintais são consumidos pela população.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd EM ALIMENTOS VEGETAIS E GRAMÍNEAS

Dos 105 ensaios para a determinação de Pb realizados em vegetais cultivados nos quintais da Rua Rui Barbosa e Sacramento, 63 (60%) foram feitos em frutos e o restante em ervas utilizadas pela população. Já dos ensaios para a detecção de Cd (totalizando 103), 38 foram feitos em frutos e o restante em ervas. Os resultados indicam que 100% dos frutos analisados apresentam conteúdos de Pb na faixa de 0,18 mg/kg a 118,2 mg/kg. Os maiores teores do contaminante foram detectados nas frutas acerola e laranja com valores de 118,2 e 117,3 mg/kg respectivamente.

Na tabela 4.1 se apresenta o resumo dos resultados obtidos nos alimentos vegetais analisados.

Tabela 4.1 - Conteúdos de chumbo e cádmio encontrados em espécies vegetais cultivadas nos quintais da Rua Rui Barbosa e Sacramento

Espécies vegetais		Pb (mg/kg)							Cd (mg/kg)						
		Min	Max	Media	Moda	DP	n	n _m	Min	Max	Media	Moda	DP	n	n _m
1	Banana (<i>Musa paradisiaca</i>)	0,18	0,24	0,20	<4	0,11	9	4	0,04	2,2	0,82	<2	1,22	9	4
2	Acerola (<i>Malpichia glabral</i>)	1,10	118,2	36,7	<4	42,6	10	6	0,22	0,57	0,33	<2	0,16	10	4
3	Manga (<i>Mangifera indica</i>)	0,36	22,2	10,8	<4	9,8	12	7	0,09	<2	0,22	<2	0,09	12	6
4	Goiaba (<i>Psidium cattleianum</i>)	<4	27,4	*	<4	*	5	*	0,11	<2	*	<2	*	5	1
5	Limão (<i>Citrus limonum</i>)	<4	32,5	21,2	<4	2,96	6	4	0,04	<2	0,06	<2	0,03	6	4
6	Aroeira (<i>Schinus molle</i>)	1,49	44,8	14,8	<10	14,0	11	8	0,46	<5	0,62	<5	0,18	11	4
7	Cana (<i>Arundo donax. L</i>)	1,61	<4	*	<4	*	8	*	1,66	<2	*	<2	*	8	1
8	Cidreira (<i>Lippia alba</i>)	1,26	32,3	16,8	<10	12,3	10	8	0,25	<5	1,35	<5	2,01	10	5
9	Capim santo (<i>Cytopogon citratus</i>)	13,1	23	16,7	<10	6,3	8	4	0,1	6,68	2,84	<2	3,42	8	4
10	Alumã (<i>Veronia bahiensis tol</i>)	6,58	51,7	24,9	<10	7,1	9	4	0,75	7,39	3,21	<5	3,63	9	4
11	Boldo do Chile (<i>Peumus boldus molina</i>)	<10	19	16,8	<10	3,1	4	4	<5	<5	*	<5	*	4	*
12	Laranja (<i>Citrus aurantium</i>)	0,47	117,3	39,9	<4	40,4	11	6	0,08	<2	0,12	<2	0,04	9	4
13	Mandioca (<i>Manihot esculenta</i>)	10,7	23	16,8	*	8,7	2	4	0,61	1,25	0,93	ND	0,45	2	2
	Resumo	0,18	118,2	19,6	<4	6,2	105	59	<2	<5	1,05	<2	1,11	103	43

*Valores indeterminados por estarem abaixo do limite de detecção do método empregado. n: numero de ensaios; DP: desvio padrão; n_m: numero de amostras com resultados acima do limite de detecção utilizadas para o cálculo dos valores médios; ND: não determinado.

Todos os frutos analisados expõem elevadas concentrações médias para Pb que superam amplamente o valor limite estabelecido pela OMS de 0,1 mg/kg para Pb em alimentos vegetais e os valores apresentados no estudo de Cunha & Araujo (2001) para diversos vegetais cultivados em solos da área de estudo (faixa de 11,9 a 15,2 mg/kg).

Para Pb em ervas, todas as espécies apresentaram conteúdos acima do valor estabelecido pela OMS para vegetais folhosos e ervas de 0,3 mg/kg. Os teores foram estabelecidos na faixa de 1,26 a 51,7 mg/kg. As concentrações de Pb detectadas nos alimentos vegetais cultivados nos quintais da área de estudo expõem a contaminação das espécies avaliadas.

Para Cd presente nas frutas analisadas, os teores mensurados encontram-se na faixa de 0,04 mg/kg a 7,39 mg/kg. As maiores concentrações de Cd foram detectadas nas ervas alumã e capim santo (6,68 mg/kg). Todos os frutos analisados expõem concentrações médias de Cd acima do valor limite estabelecido pela OMS de 0,05 mg/kg para Cd em alimentos vegetais.

Conforme exposto por Kabata-Pendias & Piotrowska (1998), o conteúdo de metais nos vegetais decresce na seguinte ordem; raízes>caule>folhas>fruto>sementes, pelo que a análise das outras partes das plantas resulta interessante dependendo do objetivo e tipo de estudo. No presente trabalho concentrou-se apenas nas partes comestíveis dos vegetais, já que um dos objetivos principais do mesmo foi avaliar a dose de ingestão de metais pela população em função do consumo de vegetais presumivelmente contaminados.

Já as concentrações dos contaminantes avaliadas por grupos se apresentaram para frutas com um conteúdo médio de Pb de 20,9 mg/kg e desvio padrão de 15,2 mg/kg. No caso das ervas o conteúdo médio determinado foi de 18 mg/kg e desvio padrão de 3,9. Para Cd em frutas o teor médio foi determinado em 0,37 mg/kg e desvio padrão de 0,52. Na ervas a concentração média se estabeleceu em 1,91 mg/kg e desvio padrão de 2,13 mg/kg. Em ambos os grupos os valores médios obtidos de Pb e Cd se apresentam acima dos valores limites recomendados pela OMS.

Os resultados obtidos para as espécies de gramíneas da área vinculada as antigas emissões atmosféricas da fábrica são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Conteúdo de chumbo e cádmio encontrados em gramíneas da área de externa da fábrica

Espécies vegetais		Pb (mg/kg)						Cd (mg/kg)						
		Min	Max	Media	DP	Moda	n	n _m	Min	Max	Media	DP	Moda	n
1	Capim de burro (<i>Capim elieusine indica</i>)	<10	820	253,3	332,3	<10	9	5	<5	7,9	*	*	<5	9
2	Capim braquiária (<i>Capim brachiaria decumbens</i>)	<10	18,5	15,2	3,9	<10	24	4	<5	<5	*	*	<5	24
Resumo		<10	820	134,4	168,1	<10	33	9	<5	<5	*	*	<5	33

*Valores indeterminados por estarem abaixo do limite de detecção do método empregado. n: numero de ensaios; DP: desvio padrão; n_m: numero de amostras com resultados acima do limite de detecção utilizadas para o calculo dos valores médios.

Os resultados observados indicam que as espécies capim de burro e capim braquiária apresentaram conteúdos mensuráveis de Pb e Cd.

No caso da primeira espécie, o teor médio (media) de chumbo foi de 253,3 mg/kg com um desvio padrão (DP) de 332,3 mg/kg e um conteúdo máximo (Max) de 820 mg/kg. Dos nove ensaios realizados nesta espécie, quatro apresentam um conteúdo abaixo do limite de detecção para chumbo. No caso do cádmio observou-se somente um ensaio com conteúdo mensurável do metal com um valor de 7,9 mg/kg. Por outro lado, a espécie capim braquiária, apresentou um teor máximo de 18,5 mg/kg para chumbo e um valor mínimo abaixo do limite de detecção do método (<5 mg/kg) para cádmio. Todas as espécies que apresentaram conteúdos mensuráveis dos contaminantes expõem concentrações maiores que os valores normais reportados por Kabata-Pendias & Pendias (2001), Kabata-Pendias & Mukherjee (2007).

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados expostos por Costa (2001) para gramíneas, pode se observar na Tabela 4.3 que em ambas as campanhas se apresentam conteúdos mensuráveis de Pb e Cd em espécies de gramíneas. Estes resultados confirmam a tendência na absorção de Pb e Cd neste tipo de espécie vegetal o que concorda com o exposto por Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) que mencionam que as gramíneas apresentam maiores conteúdos de Pb em comparação com outras espécies vegetais.

Tabela 4.3 - Conteúdo médio de chumbo e cádmio encontrados em gramíneas reportados por Costa (2001) e o Atual estudo (2011)

	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Costa (2001)	26,4	1,07
Atual projeto (2011)	134,4	<5

Na Tabela 4.3 observa-se também um aumento no teor médio de chumbo com o tempo, condição que pode ser explicada por fatores tais como proximidade da fábrica, espécie de gramínea analisada e estágio de desenvolvimento do vegetal no momento da análise, entre

outros. Para Cd os valores se apresentaram similares com um conteúdo atual abaixo de <5 mg/kg.

Na Tabela 4.4 se expõem os conteúdos dos contaminantes Pb e Cd mensurados no solo de quintais da localidade de Oliveira dos Campinhos, área rural distante aproximadamente 20 km da cidade de Santo Amaro.

Os conteúdos determinados correspondem amostras de solo onde se desenvolvem as espécies vegetais avaliadas como referência. Pode se apreciar que todos os conteúdos para ambos os contaminantes se apresentaram abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 4.4 - Conteúdos de Pb e Cd determinados no solo de quintais da localidade de Oliveira dos Campinhos

Especies vegetais	Pb (mg/kg)				Cd (mg/kg)			
	C solo	C vegetal	n solo	n vegetal	C solo	C vegetal	n solo	n vegetal
1 Banana (<i>Musa paradisiaca</i>)	<10	<4	*1	2	<5	<2	1	2
2 Limão (<i>Citrus limonum</i>)	<10	<4	*2	2	<5	<2	2	2
3 Aroeira (<i>Schinus molle</i>)	<10	<10	*2	3	<5	<5	2	3
4 Cana (<i>Arundo donax. l</i>)	<10	<4	*2	2	<5	<5	2	2
5 Cidreira (<i>Lippia alba</i>)	<10	<10	*2	2	<5	<5	2	2
6 Capim santo (<i>Cytopogon citratus</i>)	<10	<10	*2	2	<5	<5	2	2
7 Alumã (<i>Veronia bahiensis tol</i>)	<10	<10	*2	2	<5	<5	2	2
8 Boldo do Chile (<i>Peumus boldus molina</i>)	<10	<10	*2	2	<5	<5	2	2

Todos os resultados apresentados na tabela 4.4, como esperado, expõem conteúdos abaixo do limite de detecção do método para Pb e Cd.

Na Tabela 4.5, apresentam-se conteúdos de alguns alimentos vegetais estudados que são cultivados na localidade de Oliveira dos Campinhos.

Tabela 4.5 - Conteúdos de chumbo e cádmio encontrados em espécies vegetais cultivadas nos quintais de Oliveira dos Campinhos

Espécies vegetais	Pb (mg/kg)					Cd (mg/kg)				
	Min	Max	Media	Moda	n	Min	Max	Media	Moda	n
1 Banana (<i>Musa paradisiaca</i>)	<4	<4	*	<4	2	<2	<2	*	<2	2
2 Limão (<i>Citrus limonum</i>)	<4	<4	*	<4	2	<2	<2	*	<2	2
3 Aroeira (<i>Schinus molle</i>)	<10	<10	*	<10	3	<5	<5	*	<5	3
4 Cana (<i>Arundo donax. l</i>)	<4	<4	*	<4	2	<5	<5	*	<5	2
5 Cidreira (<i>Lippia alba</i>)	<10	<10	*	<10	2	<5	<5	*	<5	2
6 Capim santo (<i>Cytopogon citratus</i>)	<10	<10	*	<10	2	<5	<5	*	<5	2
7 Alumã (<i>Veronia bahiensis tol</i>)	<10	<10	*	<10	2	<5	<5	*	<5	2
8 Boldo do Chile (<i>Peumus boldus molina</i>)	<10	<10	*	<10	2	<5	<5	*	<5	2
Resumo	<4	<10	*	<10	17	<2	<5	*	<5	17

*Valores indeterminados por estarem abaixo do limite de detecção do método empregado. n: numero de ensaios

Na Tabela 4.6 apresenta-se um comparativo entre os teores de Pb obtidos em alimentos vegetais cultivados em quintais da Rua Rui Barbosa e Sacramento e na localidade de Oliveira dos Campinhos.

Tabela 4.6 - Comparação dos conteúdos de chumbo encontrados em espécies vegetais cultivadas em quintais da Rua Rui Barbosa e Oliveira dos Campinhos

Espécies vegetais		Quintais da rua Rui Barbosa Pb (mg/kg)					Quintais de Oliveira dos campinhos Pb (mg/kg)				
		Min	Max	Media	Moda	n	Min	Max	Media	Moda	n
1	Banana (<i>Musa paradisiaca</i>)	0,18	0,24	0,20	<4	9	<4	<4	*	<4	2
2	Limão (<i>Citrus limonum</i>)	<4	32,5	21,2	<4	6	<4	<4	*	<4	2
3	Aroeira (<i>Schinus molle</i>)	1,49	44,8	14,8	<10	11	<10	<10	*	<10	3
4	Cana (<i>Arundo donax. l</i>)	1,61	<4	*	<4	8	<4	<4	*	<4	2
5	Cidreira (<i>Lippia alba</i>)	1,26	32,3	16,8	<10	10	<10	<10	*	<10	2
6	Capim santo (<i>Cytopogon citratus</i>)	13,1	23,0	16,7	<10	8	<10	<10	*	<10	2
7	Alumã (<i>Veronia bahiensis tol</i>)	6,58	51,7	24,9	<10	9	<10	<10	*	<10	2
8	Boldo do Chile (<i>Peumus boldus molina</i>)	<10	19,0	16,8	<10	4	<10	<10	*	<10	2
Resumo		0,18	51,7	15,9	<10	65	<4	<10	*	<4	17

*Valores indeterminados por estarem abaixo do limite de detecção do método empregado. n: numero de ensaios.

Conforme se pode observar, os valores médios das concentrações do metal se apresentam na maioria das espécies sempre acima dos valores mensurados em Oliveira dos Campinhos. Para a fruta banana, este análise ficou prejudicada devido ao elevado limite de detecção empregado em Oliveira dos Campinhos.

Na Tabela 4.7 apresenta-se um comparativo entre os teores de Cd obtidos em alimentos vegetais cultivados em quintais da Rua Rui Barbosa e na localidade de Oliveira dos campinhos. Para o Cd os valores de concentração obtidos estão sempre abaixo do limite de detecção do método em ambos os casos.

Tabela 4.7 - Comparação do conteúdos de cádmio encontrados em espécies vegetais cultivadas em quintais da Rua Rui Barbosa e Oliveira dos Campinhos

Espécies vegetais		Área									
		Quintais da rua Rui Barbosa Cd (mg/kg)					Quintais de Oliveira dos campinhos Cd (mg/kg)				
		Min	Max	Media	Moda	n	Min	Max	Media	Moda	n
1	Banana (<i>Musa paradisiaca</i>)	<2	<2	*	<2	8	<2	<2	*	<2	2
2	Limão (<i>Citrus limonum</i>)	<2	<2	*	<2	5	<2	<2	*	<2	2
3	Aroeira (<i>Schinus molle</i>)	<5	<5	*	<5	5	<5	<5	*	<5	3
4	Cana (<i>Arundo donax. l</i>)	<2	<2	*	<2	6	<2	<2	*	<2	2
5	Cidreira (<i>Lippia alba</i>)	<5	<5	*	<5	5	<5	<5	*	<5	2
6	Capim santo (<i>Cytopogon citratus</i>)	<2	<5	*	<2	6	<5	<5	*	<5	2
7	Alumã (<i>Veronia bahiensis tol</i>)	<5	<5	*	<5	7	<5	<5	*	<5	2
8	Boldo do Chile (<i>Peumus boldus molina</i>)	<5	<5	*	<5	4	<5	<5	*	<5	2
	Resumo	<2	<5	*	<2 - <5	46	<2	<5	*	<5	17

*Valores indeterminados por estarem abaixo do limite de detecção do método empregado. n: numero de ensaios.

4.2 DETERMINAÇÃO DOS FATORES DE TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA

Para avaliar a transferência, contribuição e a biodisponibilidade dos conteúdos dos contaminantes de interesse presentes no solo para as espécies vegetais foram determinados os fatores de transferência solo-planta.

Os fatores de transferência solo-planta determinados para frutas e ervas encontram-se na faixa de 0,000 a 0,040 e 0,12 a 2,2 para os contaminantes Pb e Cd respectivamente. Os valores calculados se correspondem aos fatores considerados de referência expostos por Alloway (1995) e Intawongse & Dean (2005). Os resultados expostos na Tabela 4.8

No caso do Pb os valores dos $FT_{\text{solo-planta}}$ nas espécies vegetais avaliadas podem ser considerados como baixos e dentro das faixas de referência, indicando desta forma que elevadas concentrações de Pb no solo não são transferidas com intensidade os vegetais.

Tabela 4.8 - Fatores de transferência solo-planta para Pb e Cd de espécies vegetais cultivadas em quintais com horta da Rua Rui Barbosa e Sacramento

Espécies vegetais	Pb				Cd			
	C _{solo}	C _{vegetal}	n	FT _{solo-planta}	C _{solo}	C _{vegetal}	n	FT _{solo-planta}
1 Banana (<i>Musa paradisiaca</i>)	1326,0	0,2	4	0,000	5	0,82	3	0,16
2 Acerola (<i>Malpichia glabral</i>)	2441,0	29,5	5	0,012	16,5	<2	2	0,12
3 Manga (<i>Mangifera indica</i>)	190,8	7,88	4	0,041	1,90	0,28	3	0,14
4 Limão (<i>Citrus limonum</i>)	2972,0	21,2	2	0,007	19,5	2,5	2	0,12
5 Aroeira (<i>Schinus molle</i>)	1324,5	14,8	8	0,010	<5	7,9	3	1,58
6 Cidreira (<i>Lippia alba</i>)	2032,2	16,8	4	0,006	11,3	<5	3	0,44
7 Capim santo (<i>Cytopogon citratus</i>)	1285,0	16,7		0,013	4,98	3,39	2	0,71
8 Alumã (<i>Veronia bahiensis tol</i>)	4925,0	24,9	4	0,004	14,3	<5	2	0,34
9 Boldo do Chile (<i>Peumus boldus molina</i>)	2683,0	16,8	4	0,006	<5	11	2	2,2
10 Laranja (<i>Citrus aurantium</i>)	929,8	39,9	5	0,040	15,19	<2	2	0,13
11 Mandioca (<i>Manihot esculenta</i>)	744,5	16,8	4	0,002	5,13	0,93	2	0,18

C_{solo}: concentração média do metal no solo (mg/kg); C_{vegetal}: concentração média do metal na planta (mg/kg); n: número de amostras; <5: Limite de detecção do método, valor considerado como 5 para o cálculo dos fatores de transferência, ND: valores não determinados (em andamento).

Entretanto, o comportamento observado para o Cd com relação aos fatores de transferência solo-planta foi inverso, um baixo teor de cádmio no solo (quando comparados aos teores de Pb no mesmo meio) apresentou conteúdos mensuráveis na maioria das espécies avaliadas (excetuando quatro). Isto pode indicar que a fracção disponível (biodisponível) de cádmio no solo pode corresponder a uma grande parte do conteúdo total de cádmio neste meio e/ou que estas espécies vegetais apresentam uma afinidade na absorção e acumulação deste contaminante na parte aérea, condição que é exposta nos fatores de transferência solo-planta que quando comparados com os fatores solo-planta para Pb se apresentam maiores. A este respeito Alloway (1995) menciona que o genótipo da planta é uns dos fatores que tem maior influência na absorção de cádmio o que explicaria o fato da variabilidade entre as espécies. Além disso, o Cd apresenta uma maior mobilidade no solo em comparação com outros metais como o Pb. Os resultados permitem determinar que teores elevados dos contaminantes de interesse no solo, são transferidos e absorvidos em quantidades variáveis e de maneira específica pelas diferentes espécies vegetais.

No caso das gramíneas desenvolvidas na área externa da fábrica, os valores dos fatores de transferência solo-planta para Pb se apresentam na faixa de 0,02-0,13 em concordância com os valores apresentados por Intawongse & Dean (2005). Os valores para o Cd neste caso são menores que os expostos na literatura (1-10) indicando que um alto conteúdo de cádmio no solo não se relaciona proporcionalmente com o conteúdo presente nas gramíneas avaliadas. Os resultados são expostos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Fatores de transferência solo-planta para Pb e Cd encontrados em gramíneas da área externa da fábrica

Espécies vegetais		Pb				Cd			
		C solo	C vegetal	n	FT solo-planta	C solo	C vegetal	n	FT solo-planta
1	Capim de burro (<i>Capim elieusine indica</i>)	1889,5	253,3	5	0,13	14,2	<5	5	<0,35
2	Capim braquiária (<i>Capim brachiaria decumbens</i>)	782,5	15,2	4	0,02	11,7	<5	4	<0,43

C_{solo}: concentração média do metal no solo (mg/kg); C_{vegetal}: concentração média do metal na planta (mg/kg); n: número de amostras; <5: Limite de detecção do método, valor igual a 5 para o cálculo dos fatores de transferência solo-planta

Os fatores de transferência solo-planta estão baseados em uma relação linear entre o conteúdo dos elementos de interesse presentes nas espécies vegetais analisadas ou parte desta e seu respectivo conteúdo no solo. A relação entre o teor de Pb e Cd nas espécies vegetais avaliadas e seu respectivo conteúdo no solo, é exposta de para todas as espécies vegetais na Figura 4.1. Vale resaltar que para a realização dos gráficos que se apresentam no presente item foram consideradas somente concentrações dos contaminantes acima dos limites de detecção do método utilizado.

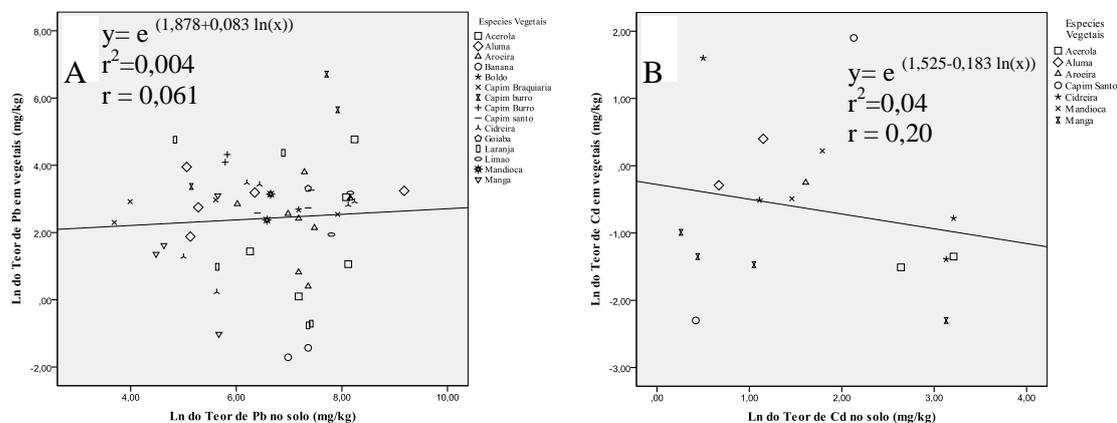


Figura 4.1 - Teor de Pb em vegetais frente ao Teor de Pb no solo: (A), Teor de Cd em vegetais frente Teor de Cd no solo (B)

Pode-se observar uma débil associação entre as duas variáveis de estudo apresentando uma variação conjunta dos valores nos gráficos tanto para Pb como para Cd. Ao aumentar o conteúdo do contaminante no solo, aumenta levemente a quantidade de Pb presente nas espécies vegetais. Situação inversa acontece com o Cd, ao diminuir o teor do elemento no solo, aumenta levemente o teor nas espécies avaliadas. Apesar da existência desta associação entre as variáveis, o conteúdo no solo não explica de forma adequada os valores experimentais em ambos os casos. A razão para este comportamento pode ser encontrado em função das diferenças entre as espécies vegetais avaliadas, o que gera um aumento da

dispersão e prejudica a análise da relação. Desta forma, a presença de conteúdos de Pb e Cd nas espécies vegetais não depende única e exclusivamente do conteúdo presente no solo, indicando a multiplicidade de fatores envolvidos na transferência de metais do solo para as plantas.

Em função do anteriormente exposto, foram relacionados os teores de Pb detectados nos vegetais acerola e aroeira com seu respectivo teor de Pb no solo por apresentar um maior número de valores acima do limite de detecção. Os gráficos de dispersão são apresentados na Figura 4.2.

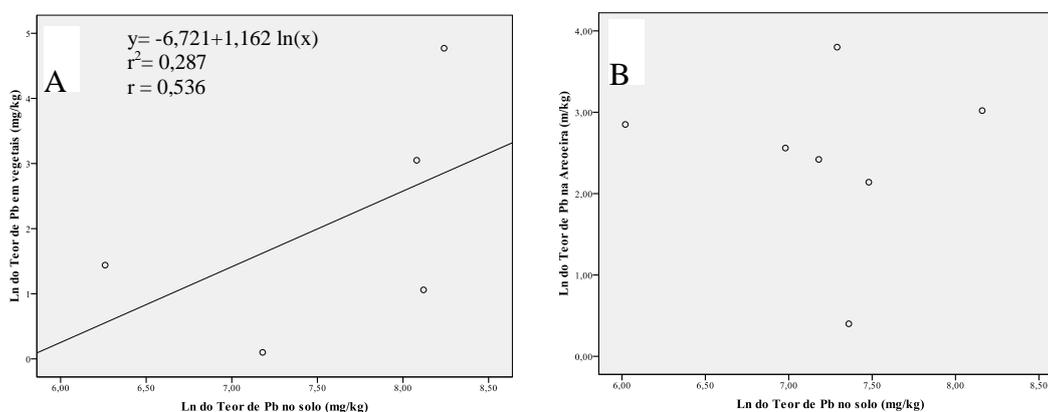


Figura 4.2 – Teor de Pb na Acerola frente ao Teor de Pb no solo: (A), Teor de Pb na Aroeira frente Teor de Pb no solo (B)

No gráfico A da Figura 4.2 pode se observar a associação moderada do teor de Pb em vegetais e seu respectivo teor no solo. Já no gráfico B esta associação é menor pronunciada não se observando uma relação clara entre os teores do contaminante avaliado.

São diversas variáveis que influenciam a transferência dos contaminantes de interesse desde o solo para as plantas e assim como existem diferentes mecanismos na sua posterior translocação e acumulação no interior destas. Isto é confirmado no estudo realizado por Finster *et al.*, (2003) que reportam a ausência de relação entre os conteúdos de Pb presentes na parte comestível de espécies vegetais e seu respectivo conteúdo no solo. Os autores porém apresentam uma relação linear entre o conteúdo de Pb em raízes e seu respectivo conteúdo no solo.

Cabe destacar que a análise realizada está referida às espécies que apresentaram conteúdos mensuráveis dos contaminantes de interesse e nas quais foram calculados os fatores de transferência solo-planta. A mesma análise é realizada posteriormente como parte desta pesquisa de forma mais aprofundada utilizando a técnica de correlações lineais simples de maneira de quantificar o grau desta relação.

Além da análise anterior se procedeu a relacionar graficamente os fatores de transferência solo-planta para Pb com seus respectivos conteúdos no solo agrupados ervas, gramíneas e frutas. As relações se apresentam na Figura 4.3.

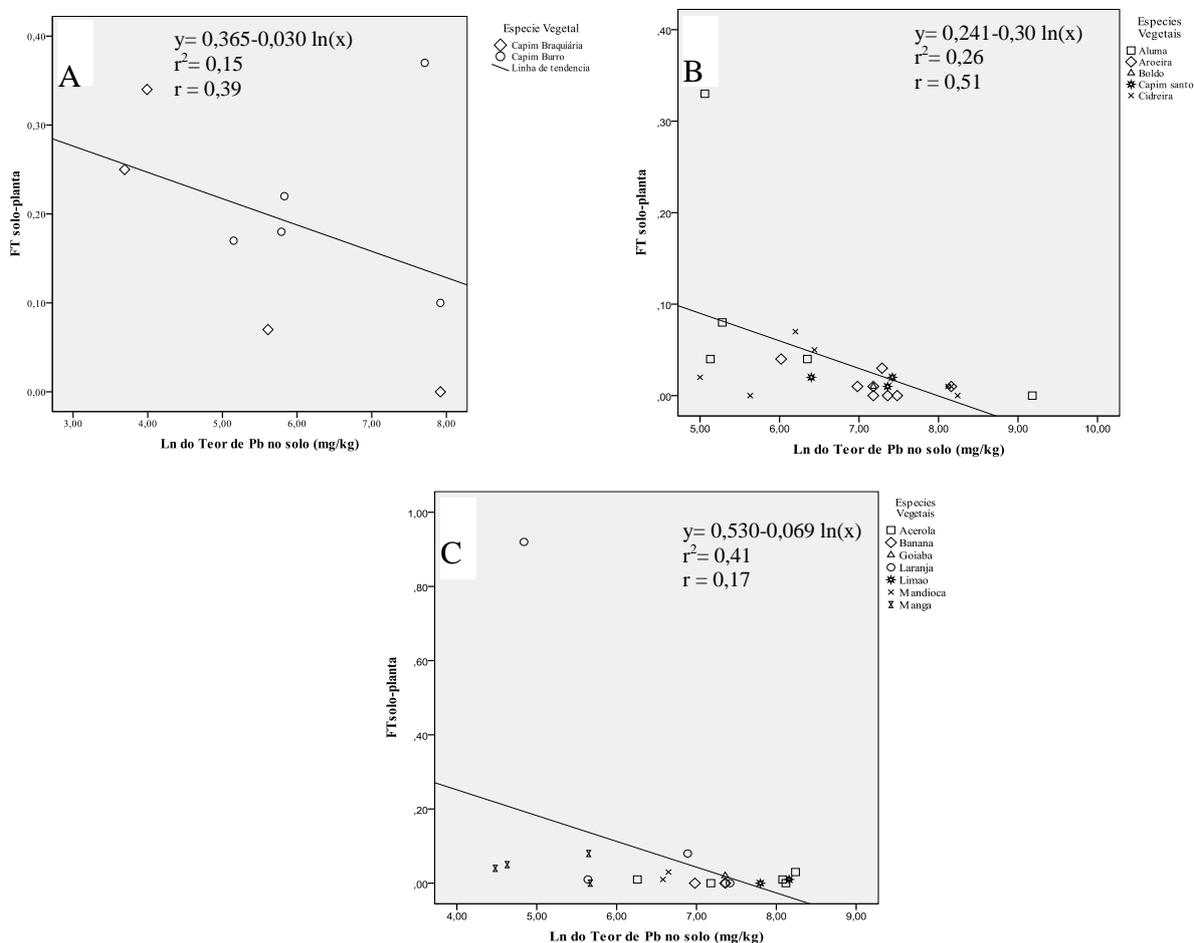


Figura 4.3 – Fatores de transferência solo-planta para Pb em: (A) Gramíneas; (B) Ervas; (C) Frutas frente ao conteúdo total de Pb no solo

Na Figura 4.3 pode se observar a variação conjunta dos valores dos FT solo-planta em função dos logaritmos naturais dos conteúdos de Pb no solo expondo a associação entre ambas as variáveis nos grupos avaliados. Nos gráficos podem se observar os diferentes graus da contribuição dos conteúdos de Pb presentes no solo para cada grupo de vegetais.

Na Figura 4.3 (A) e (B), pode se apreciar claramente a diminuição dos fatores de transferência solo-planta com a concentração no solo, tendência observada para ervas e gramíneas. Já no gráfico (C) a intensidade desta associação é menor.

A mesma análise foi realizada para o contaminante Cd. Os resultados são apresentados na Figura 4.4.

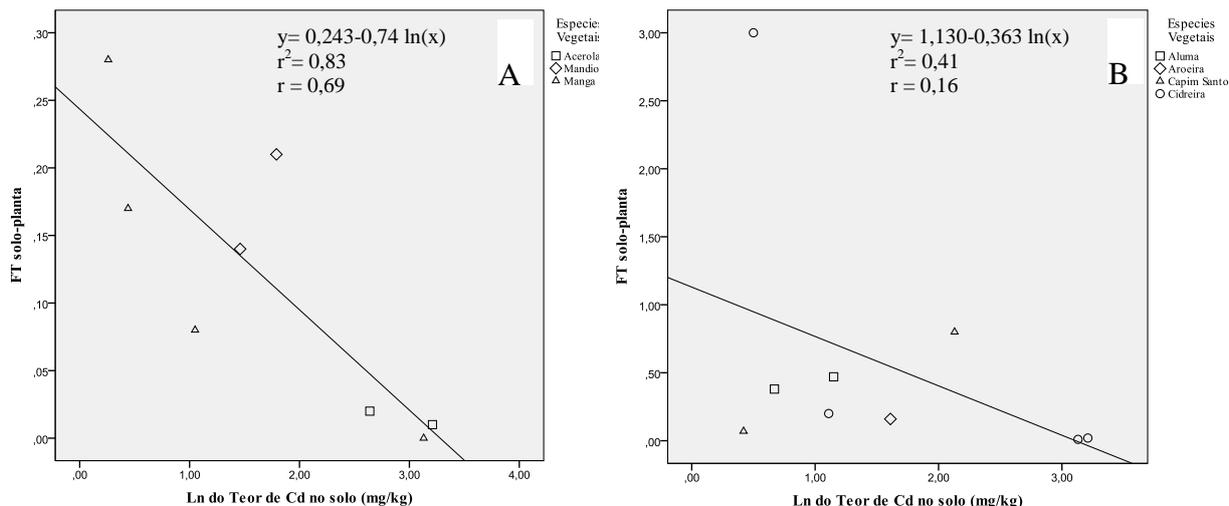


Figura 4.4 – Fatores de transferência solo-planta para Cd em: (A) Frutas e (B) Ervas frente ao conteúdo total de Cd no solo

Na Figura 4.4 pode se observar a variação conjunta dos valores dos FT solo-planta em função dos logaritmos naturais dos conteúdos de Cd no solo expondo a associação entre ambas as variáveis nos grupos avaliados (Frutas e ervas). Nos gráficos podem se observar os diferentes graus da contribuição dos conteúdos de Cd presentes no solo para cada grupo de vegetais.

Na Figura 4.4 (A) é possível observar o aumento dos valores dos fatores de transferência solo-planta com a diminuição dos teores de Cd detectados no solo. Esta relação observada entre as variáveis associadas é mais evidente em comparação a análise do contaminante Pb e seus respectivos fatores de transferência no mesmo grupo de vegetais (Frutas).

Já no gráfico (B) do grupo ervas, pode se apreciar uma tendência diferente em relação a frutas (relação menos intensa) dos fatores de transferência solo-planta com a concentração de Cd no solo. Ao comparar ambos os grupos para os contaminantes Pb e Cd, pode se observar uma tendência e associação mais pronunciada para o primeiro elemento (Pb) em comparação ao segundo. Cabe destacar que a análise para o grupo de gramíneas não foi possível de realizar devido à ausência de valores de concentração de Cd acima do limite de detecção do método.

4.3 RELAÇÕES ESTATÍSTICAS ENTRE CONCENTRAÇÕES DE Pb E Cd PRESENTES EM VEGETAIS, TEORES NO SOLO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS DO SOLO

Com o objetivo de identificar e conhecer as diferentes relações entre as variáveis de estudo e sua influência na transferência dos contaminantes de interesse desde o solo para as plantas se apresentam os resultados obtidos mediante a utilização de estatísticas descritivas e inferenciais.

A estrutura na apresentação dos resultados é a seguinte: (1) análise estatística descritiva das variáveis de estudo; (2) diagramas de dispersão realizados a partir de matrizes geradas segundo os critérios adotados e (3) análise de correlações lineares simples e múltiplas.

4.3.1 Análise estatística descritiva das concentrações em vegetais e solo (Matriz de correlações A e B)

Nas tabelas 4.10 e 4.11 se apresenta um resumo das análises estatísticas descritivas realizadas para cada matriz de dados utilizada neste trabalho. Expõem-se os conteúdos médios dos contaminantes de interesse no solo e posteriormente nos vegetais avaliados, além dos teores máximo e mínimo, desvio padrão (DP), mediana e o número de ensaios utilizados para a análise (n).

Tabela 4.10 - Resumo estatístico dos conteúdos dos contaminantes avaliados presentes em solo nas duas matrizes de dados

	Matriz de correlações A			Matriz de correlações B		
	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn
Media	1290,45	8,81	877,27	1126,76	15,71	942,54
DP	1743,81	9,13	1650,73	2002,38	9,13	1852,72
Max	9653,00	24,80	8738,00	9653,00	31,00	8512,00
Min	40,00	1,30	36,70	10,10	6,29	32,80
Mediana	572,15	4,30	233,0	239,00	13,40	313,00
N	46	17	33	30	7	27

Resultados apresentando em mg/kg

Tabela 4.11 - Resumo estatístico dos conteúdos dos contaminantes avaliados presentes em vegetais nas duas matrizes de dados

	Matriz de correlações A			Matriz de correlações B		
	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn
Media	45,46	2,16	98,48	83,90	7,39	66,69
DP	126,43	2,89	65,65	111,59	1,61	55,26
Max	820,00	7,99	300,00	283,00	7,39	224,00
Min	0,18	0,1	43,90	15,60	7,39	11,00
Mediana	17,30	0,68	84,2	52,10	-	59,9
N	46	12	20	6	1	15

Resultados apresentados em mg/kg

A análise descritiva das variáveis de estudo da matriz correlações A, é exposta na íntegra no apêndice C.

O objetivo da realização da análise descritiva das variáveis nas matrizes A e B foi observar o grau de dispersão dos dados e fornecer informação para posterior tratamento dos mesmos. Já os resultados das variáveis pH, MO e IP, são apresentados a continuação.

4.3.2 Matriz de correlações B - Análise estatística das características físico-químicas do solo

4.3.2.1 Potencial de hidrogênio (pH)

Os valores de pH determinados em um total de 30 ensaios apresentaram-se na faixa de 3,65-8,61 (min-max), com um valor médio (média) de 6,58, desvio padrão (DP) de 1,26 e um coeficiente de variação (CV) de 19,1%. Com um nível de confiança de 95% a média dos valores encontram-se entre 6,11-7,06 indicando que o solo avaliado apresenta características levemente ácidas. Os resultados obtidos na mensuração do pH são apresentados através do diagrama de caixa na Figura 4.5, gráfico A, expondo com maior clareza a dispersão dos dados avaliados.

Na Figura 4.5 (A), pode se observar que a mediana (representada pela linha horizontal na caixa) com um valor de 6,87 encontra-se levemente deslocada do centro, apresentando uma assimetria negativa (maior quantidade de valores afastados da média na esquerda). Entretanto, 50% dos casos centrais encontram-se entre 5,98 e 7,50. Apresenta-se um valor extremo mínimo de 3,65 (identificado com o número 19 no gráfico), mensurado através do método.

A acidez de um solo é um dos fatores de maior importância para o desenvolvimento de espécies vegetais, devido a que os nutrientes essenciais e não essenciais apresentam uma maior solubilidade sob esta condição e portanto se encontram mais disponíveis para as plantas. Para comprovar se os dados seguem uma distribuição normal foi aplicado um teste de normalidade apresentado no apêndice C.

4.3.2.2 *Matéria orgânica (MO)*

Totalizando 30 amostras de solo (n), os conteúdos de matéria orgânica mensurados apresentaram um valor médio de 6,68%, desvio padrão (DP) de 3,62% e um coeficiente de variação (CV) de 54%. Com um nível de confiança de 95% o valor médio (6,68%) encontra-se entre 5,33% e 8,03% indicando que o conteúdo de matéria orgânica no solo de estudo pode ser considerado como moderado para alto. O grau de dispersão dos valores obtidos são apresentados na Figura 4.5, gráfico B.

Alloway (1995) expõe que valores típicos de matéria orgânica em solos tropicais variam na faixa de 0,5 – 15. Entretanto, altos conteúdos de matéria orgânica estão relacionados com a atividade do solo. Kabata Pendias & Pendias (2001) mencionam que a matéria orgânica pode agir como um importante regulador na mobilidade dos metais no solo devido à formação de complexos orgânicos, reduzindo a mobilidade dos metais neste meio. Outro aspecto importante para destacar corresponde ao papel desta característica nos equilíbrios de óxido-redução da maioria dos elementos químicos segundo Suavé *et al.*, (1998).

Na Figura 4.5 (B), pode se apreciar que a mediana (linha horizontal na caixa) apresenta um valor de 5,47% se encontrado levemente deslocada do centro, indicando uma assimetria positiva (maior quantidade de valores afastados do valor médio na direita), além disso, 50% dos casos centrais encontram-se entre 3,77% e 8,41% expondo a variabilidade dos conteúdos de matéria orgânica no solo avaliado.

Os dados foram submetidos ao teste de normalidade apresentado no apêndice C. Os resultados indicam que os valores de MO determinados não apresentam uma distribuição normal e sendo necessária a transformação linear deles.

4.3.2.3 Índice de plasticidade (IP)

O índice de plasticidade apresentou um valor médio de 31,2, desvio padrão (DP) de 20,6 e um coeficiente de variação (CV) de 66%. A determinação do parâmetro foi realizada em um total de 9 amostras (n) de solo. Na Figura 4.5 (C) se expõe o grau de dispersão dos valores.

A mediana apresentou um valor de 24 encontrando-se levemente deslocada do centro da caixa expondo assimetria positiva (maior quantidade de valores afastados do valor médio na direita). Por outro lado, com um nível de confiança de 95% pode-se afirmar que o valor médio da distribuição encontra-se entre 15,38 e 47,05. O resultado obtido indica que o solo pode ser considerado como muito plástico ($IP > 15$), apresentando conseqüentemente uma alta atividade, característica que se relaciona com a capacidade de acumulação e retenção de metais neste meio.

A este respeito, Machado *et al.*, (2004), reporta a mesma condição do solo de Santo Amaro em relação ao índice de plasticidade apresentando um valor de 51, solo considerado como muito plástico. Além do índice de plasticidade Machado *et al.*, (2004) realizou a caracterização geotécnica do solo, determinando parâmetros tais como granulometria e teor de argilas entre outros. Resultados para a granulometria expõem que aproximadamente 100% das partículas esta abaixo 75 μm e o valor médio de fração de argila foi determinado em 63%.

Para comprovar se os dados seguem uma distribuição normal foi aplicado um teste de normalidade apresentado no apêndice C. Os resultados dos testes indicam que os valores de IP determinados não apresentam uma distribuição normal, sendo necessária a transformação linear deles.

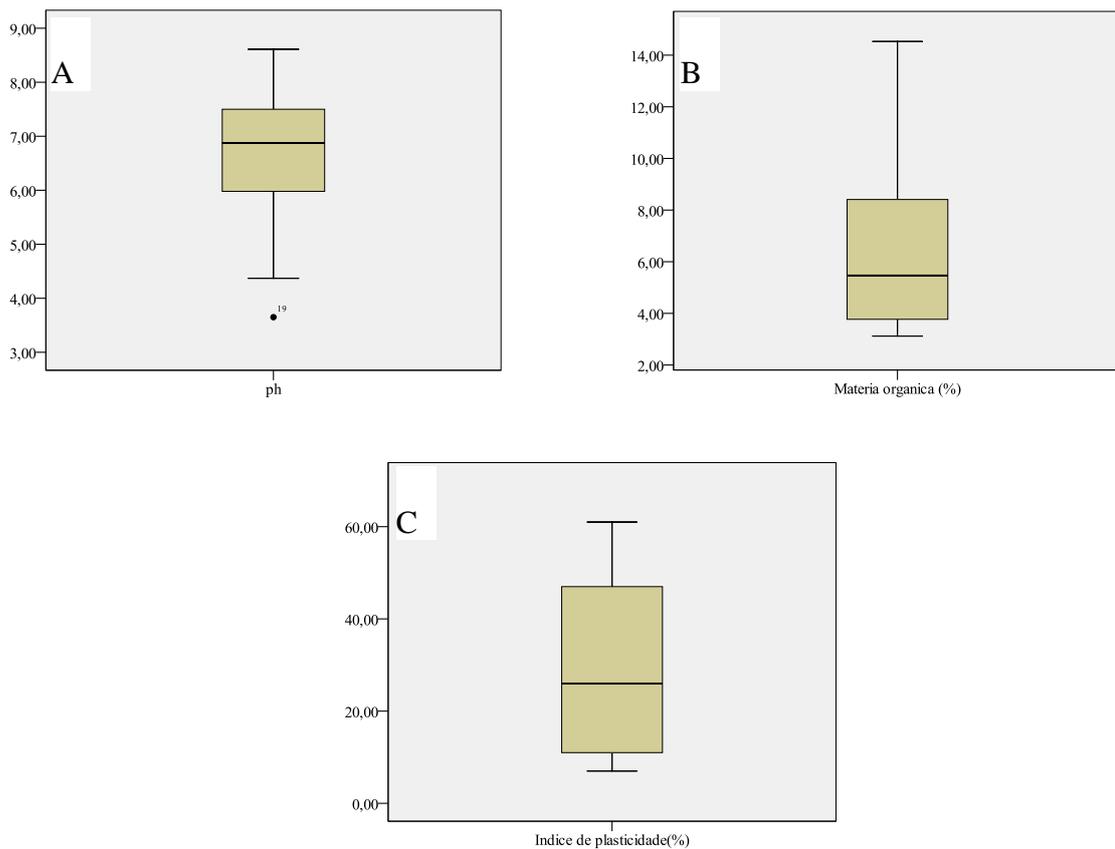


Figura 4.5 – Diagrama de caixa para pH (A), matéria orgânica (B) e índice de plasticidade (C)

4.3.3 Diagramas de dispersão

As diferentes relações entre os conteúdos dos contaminantes de interesse encontrados em vegetais e no solo, além das características físico-químicas mensuradas são expostas de forma gráfica através dos diagramas de dispersão. Os diagramas estão baseados nos conjuntos de dados gerados em função dos critérios utilizados no presente trabalho e que foram apresentados na metodologia (matrizes A e B).

4.3.3.1 Matriz correlações A

Do conjunto de variáveis matriz de correlações A se apresentam os diagramas de dispersão entre os conteúdos dos contaminantes Pb, Cd e Zn mensurados em vegetais frente a seus respectivos conteúdos no solo. Além disso, se expõem os diagramas de dispersão entre os três contaminantes mensurados no solo.

Teores de Pb dos vegetais avaliados e seu respectivos teores no solo são expostos no diagrama de dispersão na Figura 4.6, as duas variáveis (Pb vegetais e Pb solo) anteriormente foram transformadas através da função logaritmo natural.

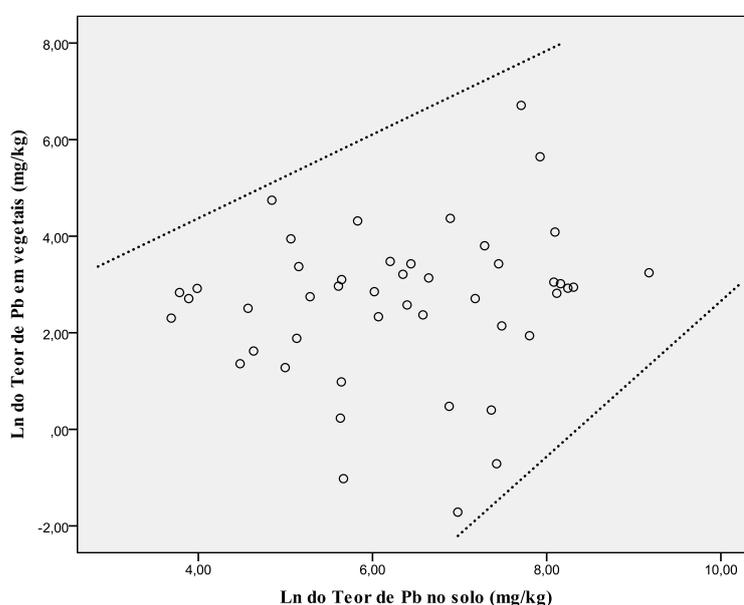


Figura 4.6 - Teor de Pb nos vegetais frente a teor de Pb no solo

Na figura pode-se observar que existe uma associação entre as duas variáveis de estudo apresentando uma variação conjunta dos valores no gráfico, porém, elevados conteúdos de Pb no solo não parecem estar relacionados fortemente com elevados conteúdos do contaminante nas espécies vegetais avaliadas. Este resultado está de acordo com o exposto no trabalho de Chopin & Alloway (2007). Desta forma, a presença de conteúdos de Pb nas espécies vegetais parece não depender única e exclusivamente do conteúdo presente no solo, indicando a multiplicidade de fatores envolvidos na relação estudada.

Na Figura 4.7 se apresentam os diagramas de dispersão do teor de Pb em vegetais frente aos conteúdos de Cd e Zn no solo. No gráfico (A) pode se apreciar que os valores das duas variáveis variam de forma conjunta, apresentando uma tendência linear na dispersão. Pode se

observar que na medida que aumenta o conteúdo de Cd no solo também aumenta o conteúdo de Pb nos vegetais. Por outro lado, o gráfico (B) expõe que os valores de Pb em vegetais e Zn no solo não variam de forma conjunta, não apresentando alguma tendência clara na variação dos dados, não se observa relação sinérgica ou antagônica entre os conteúdos de Pb nos vegetais e os conteúdos de Zn no solo.

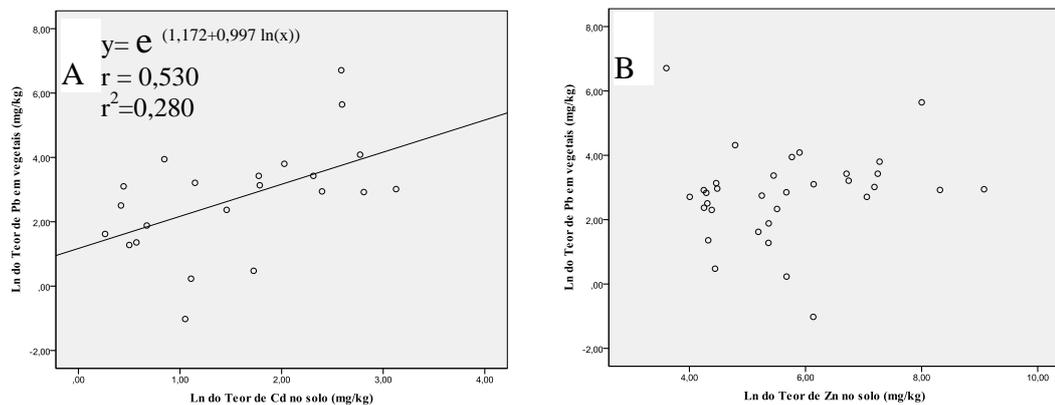


Figura 4.7 - Teor de Pb nos vegetais frente ao conteúdo Cd no solo (A) e Zn no solo (B)

Conteúdos de Zn em vegetais frente aos teores de Zn no solo são expostos na Figura 4.8. No gráfico pode-se observar que os valores das duas variáveis não variam conjuntamente, não expondo uma tendência ou associação clara.

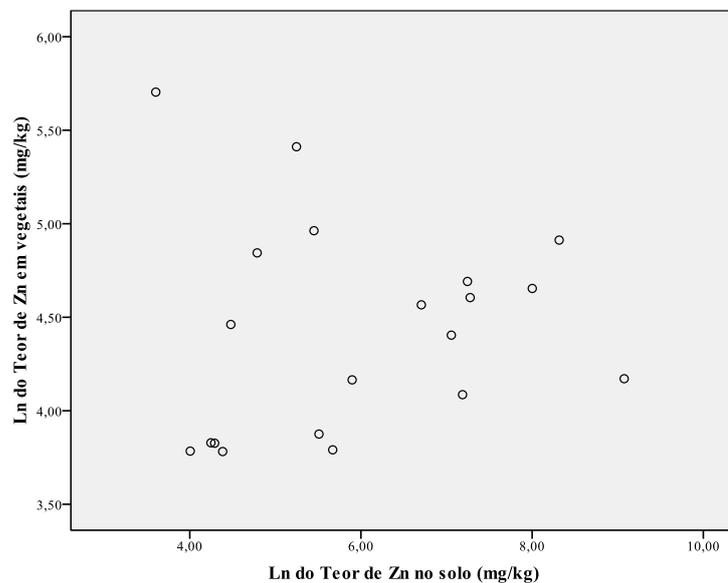


Figura 4.8 - Teor de Zn nos vegetais frente ao conteúdo Zn no solo

Na Figura 4.9 se expõe o diagrama de dispersão entre o conteúdo de Zn em vegetais e o teor de Pb no solo. Pode se observar que existe uma associação entre ambas as variáveis mas esta relação não implica causalidade.

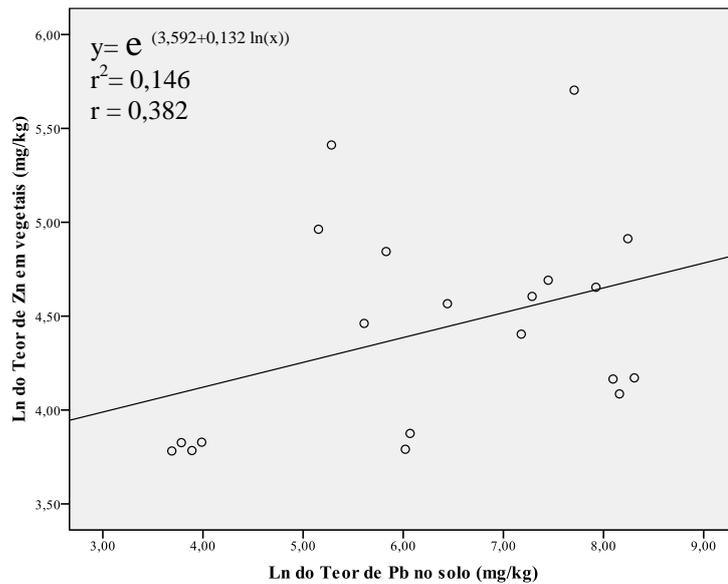


Figura 4.9 - Teor de Zn nos vegetais frente ao conteúdo Pb no solo

Na Figura 4.10, se apresenta o diagrama de dispersão entre o teor de Zn presente em vegetais e o conteúdo de Cd no solo. Pode se apreciar que não se observa tendência ou associação em ambas as variáveis.

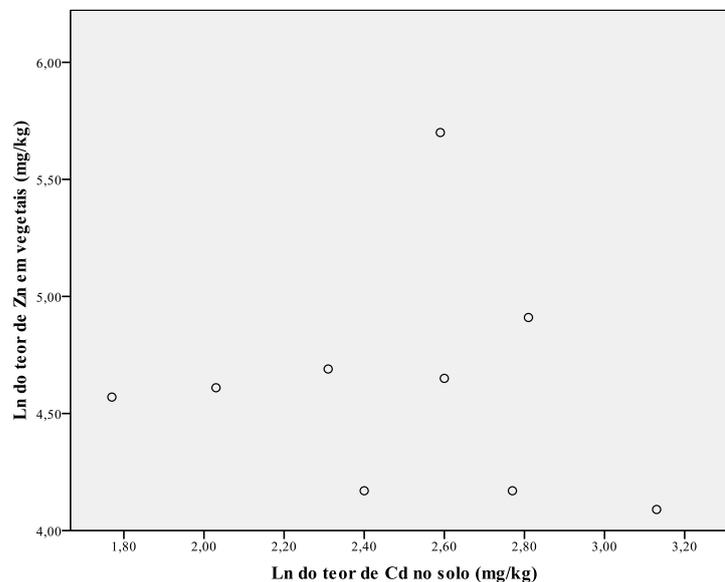


Figura 4.10 - Teor de Zn nos vegetais frente ao conteúdo Cd no solo

É importante destacar o exposto por Peris (2006) mencionando Mench *et al.*, (1997) que diz respeito à existência ou não de relações entre os conteúdos dos contaminantes nas plantas e seu respectivo conteúdo no solo depende em ocasiões da parte do vegetal que é analisada. Por exemplo, Mench *et al.*, (1997) observou relação entre o conteúdo de Cd no caule e seu

respectivo teor no solo mas não observou a mesma relação com a parte aérea do vegetal analisado.

Na Figura 4.11 se expõe o teor de Cd no solo frente ao teor de Pb no mesmo meio. Pode se observar que as duas variáveis variam conjuntamente expondo uma associação (correlação de 0,966 e um coeficiente de determinação de 0,934). A relação pode ser representada pela expressão no gráfico. O conteúdo de Pb no solo esta relacionado com o conteúdo de Cd no mesmo meio indicando que os dois contaminantes são provenientes da mesma fonte de contaminação. Estas relações são expostas e confirmadas por Kabata Pendias & Pendias (2001) que reportam interações sinérgicas e/ou antagônicas dos metais presentes em um mesmo meio.

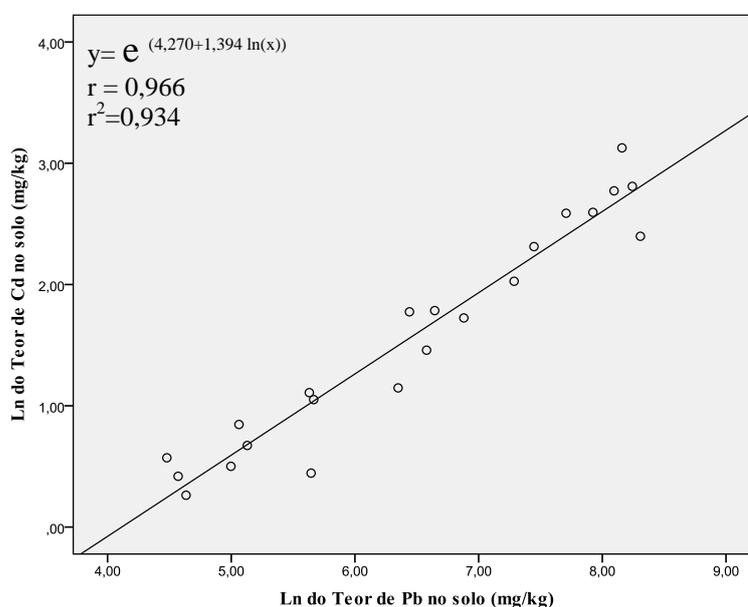


Figura 4.11 - Teor de Cd no solo frente ao conteúdo Pb no solo

Por outro lado, conteúdos de Zn no solo frente aos conteúdos de Pb no mesmo meio são expostos na Figura 4.12. Os resultados indicam que existe uma variação conjunta das variáveis expondo uma relação ($r=0,67$ e $r^2=0,44$). O anterior também foi observado por Yoon *et al.*, (2006) que reportam uma alta correlação entre os conteúdos de Pb e Zn no solo indicando que ambos contaminantes podem provir da mesma fonte de contaminação.

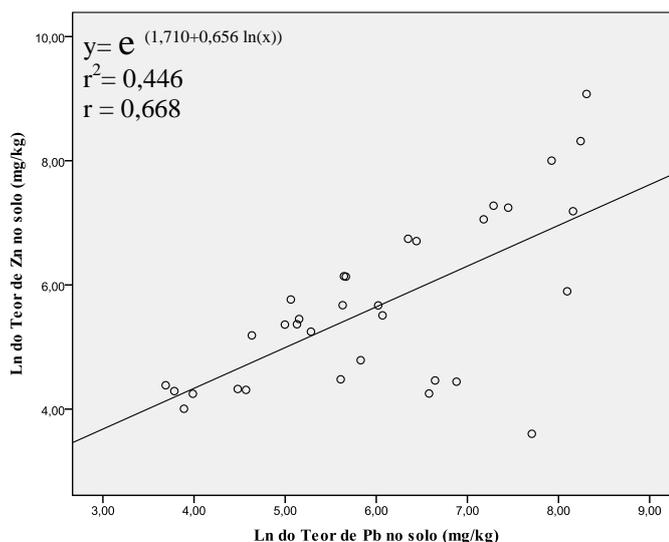


Figura 4.12 - Teor de Zn no solo frente teor de Pb no solo

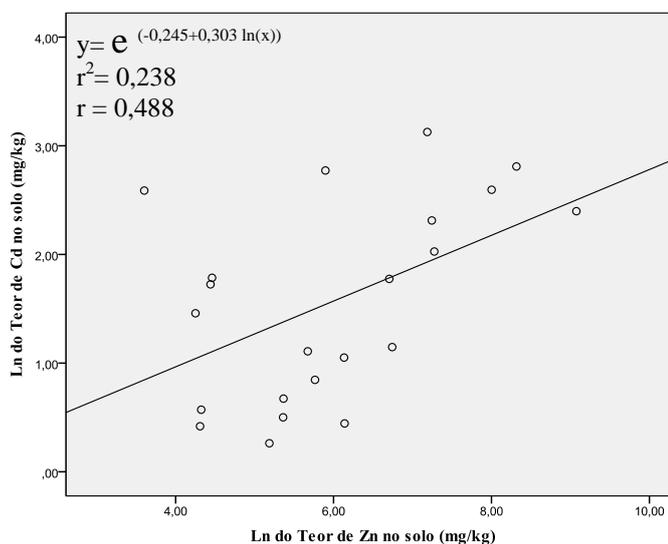


Figura 4.13 - Teor de Cd no solo frente teor de Zn no solo

Na Figura 4.13, se apresenta o diagrama de dispersão entre o teor de Cd no solo e o conteúdo de Zn no mesmo. Pode se apreciar tendência na variação de ambas as variáveis. A associação observada no gráfico indica que ambos contaminantes podem provir da mesma fonte de contaminação.

Da análise anterior cabe mencionar que entre os diferentes metais segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001) existem relações sinérgicas ou antagônicas, expondo que a absorção de um metal pelas plantas se potencia ou reduz na presença de outros elementos. Desta forma, na presença de Zn no solo é esperada uma diminuição na absorção do Cd nas plantas. A relação entre o conteúdo de Zn no solo e o teor de Cd em vegetais é exposta na Figura 4.14.

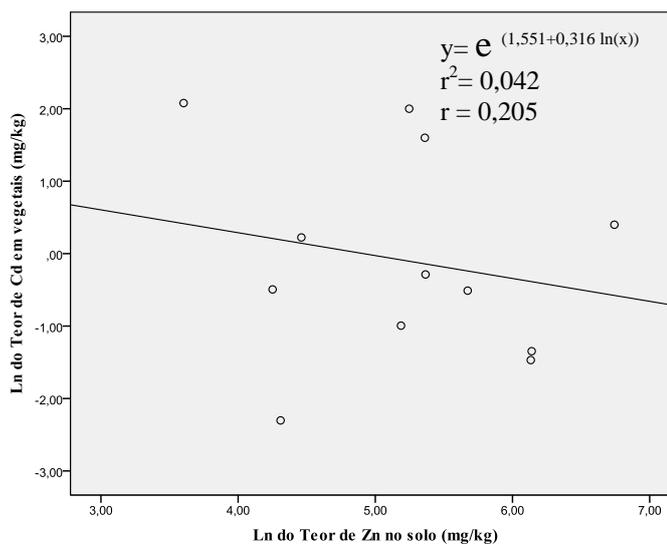


Figura 4.14 - Teor de Zn no solo frente teor de Cd em vegetais

Na Figura 4.14, não se observa uma tendência clara na variação conjunta de dados entre ambas variáveis analisadas.

Segundo Mendez-Romero *et al.*, (2003) um critério aceitado internacionalmente para conhecer os riscos do Cd é a relação Zn/Cd, baseado no efeito antagônico que o Zn no solo pode exercer sobre a absorção do Cd pelas plantas. Não existe consenso na determinação do valor limite para esta relação, mas diferentes autores expõem que valores próximos a 100 podem indicar que o Zn está exercendo algum efeito antagônico na absorção de Cd pelas plantas. Neste trabalho a relação Zn/Cd é de superior a 100, indicando o possível efeito antagônico do Zn em relação à assimilação do Cd pelas plantas, o que pode explicar a ausência na detecção de concentrações elevadas em comparação ao chumbo ou abaixo do limite de detecção do método de metal nas espécies avaliadas.

Esta interação específica entre Zn e Cd se produz devido à características físicas e químicas similares de ambos os metais. Peris (2006) citando McLaughlin *et al.*, (1999) e Khoshgoftar *et al.*, (2004) comprovaram que a adição de Zn no solo produz a diminuição da concentração de Cd em cultivos. Desta forma a falta de elevados conteúdos mensuráveis e valores abaixo do limite de detecção pode ter explicação nos altos valores de Zn presentes no solo expondo o antagonismo deste metal na condição de Santo Amaro. Contudo, na Figura 4.14 não é possível observar esta situação devido principalmente ao número reduzido de ensaios com conteúdos mensuráveis na análise.

Na Tabela 4.12 se apresenta um resumo das expressões matemáticas obtidas das análises realizadas na matriz de dados A.

Tabela 4.12 - Resumo das expressões matemáticas obtidas da análise da matriz A

Variáveis		Expressão	r	r ²
1	Teor de Pb em vegetais- Teor de Cd no solo	$y = e^{(1,172+0,997 \ln(x))}$	0,530	0,280
2	Teor de Zn em vegetais- Teor de Pb no solo	$y = e^{(3,592+0,132 \ln(x))}$	0,382	0,146
3	Teor de Cd no solo- Teor de Pb no solo	$y = e^{(4,270+1,394 \ln(x))}$	0,966	0,934
4	Teor de Zn no solo- Teor de Pb no solo	$y = e^{(1,170+0,656 \ln(x))}$	0,668	0,446
5	Teor de Cd no solo- Teor de Zn no solo	$y = e^{(-0,245+0,303 \ln(x))}$	0,488	0,238
6	Teor de Zn no solo- Teor de Cd em vegetais	$y = e^{(1,551+0,316 \ln(x))}$	0,205	0,042

4.3.3.2 Matriz de correlações B

Os conteúdos dos contaminantes de interesse presentes em vegetais e no solo frente às características físico-químicas pH, matéria orgânica e índice de plasticidade são expostas a continuação através de diagramas de dispersão. As características físico-químicas do solo foram definidas como variáveis independentes ou explicativas e os teores dos contaminantes nos vegetais e no solo como as variáveis dependentes ou de resposta. Os teores de Pb, Cd, Zn em vegetais e solo além das características matéria orgânica e índice de plasticidade são apresentadas em escala logarítmica (ln).

Na Figura 4.15 apresenta-se o teor de Pb mensurado em vegetais frente ao valores de pH mensurados no solo de estudo. Pode se observar que a linha de tendência e o coeficiente de correlação expõem uma associação moderada ($r=0,69$) entre ambas as variáveis. Mesmo não sendo forte esta relação, pode se apreciar a tendência no aumento do teor de Pb em vegetais quando o pH do solo começa a diminuir ou quando a acidez no solo começa a aumentar (valores <7). Esta condição é reportada por Peris (2006), Ginocchio & Narvaez, (2002), Kabata-Pendias & Pendias,(2001) e Alloway, (1995) mencionando que os conteúdos dos metais no solo apresentam-se retidos principalmente quando o pH é básico ou alcalino, enquanto em solos com pH ácidos, os metais pesados apresentam-se com uma maior solubilidade e portanto mais disponíveis para as espécies vegetais.

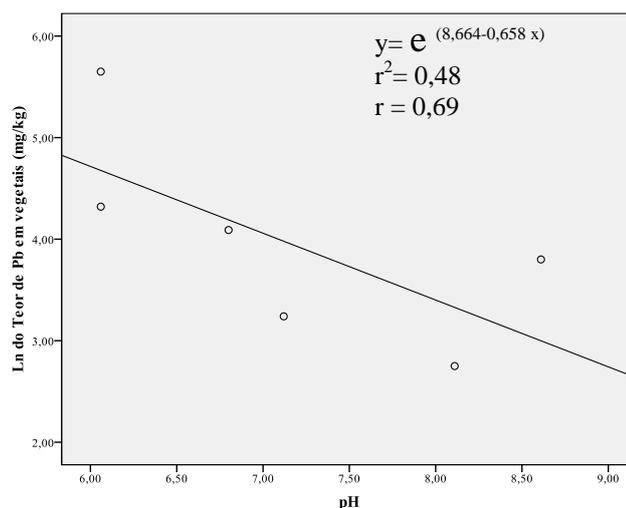


Figura 4.15 - Teor de Pb nos vegetais frente ao pH do solo

A análise de pH realizadas no solo de estudo apresentaram variações, expondo características ácidas, neutras e básicas ou alcalinas. Em função do valor médio (6,58) e da mediana (6,87) o solo pode ser considerado como levemente ácido para neutro, indicando que

o pH específico de cada ponto de solo avaliado pode ter influência nos teores de Pb encontrados nos vegetais analisados.

Na Figura 4.16 se expõe a relação entre os teores de Pb presentes em vegetais frente ao conteúdo de matéria orgânica determinado no solo. Pode se observar que ao aumentar o conteúdo de matéria orgânica no solo aumenta o conteúdo de Pb nos vegetais, exibindo uma associação entre ambas as variáveis. Neste respeito Galan & Romero (2008) mencionam que na maioria dos casos a matéria orgânica com os metais formam complexos organometálicos que facilitam a solubilidade e disponibilidade dos metais no solo.

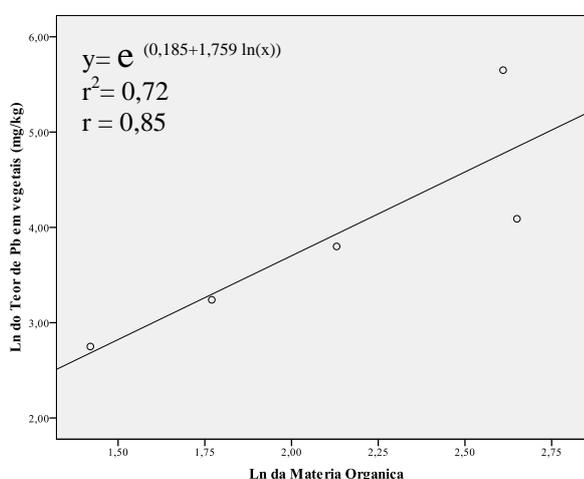


Figura 4.16 - Teor de Pb nos vegetais frente à matéria orgânica do solo

Não foi possível a realização dos diagramas de dispersão entre o conteúdo de Cd presente em vegetais e as características de solo pH, matéria orgânica e índice de plasticidade devido a que somente se apresentou um ensaio com valor acima do limite de detecção do método para o contaminante Cd em vegetais. Da mesma forma, a realização dos diagramas de dispersão dos teores de Pb e Zn nos vegetais frente ao parâmetro índice de plasticidade não foi realizado devido a número insuficiente de valores para análises.

Na Figura 4.17 se expõe o gráfico de dispersão entre o teor de Zn em vegetais frente ao pH do solo. Pode se observar que as duas variáveis apresentam uma tendência na variação conjunta dos valores, exibindo a existência de uma associação moderada. Conteúdos de Zn nos vegetais de estudos frente à matéria orgânica no solo são expostas na Figura 4.18. Pode se observar que não existe uma tendência clara na variação conjunta dos dados apresentando se dispersos no gráfico.

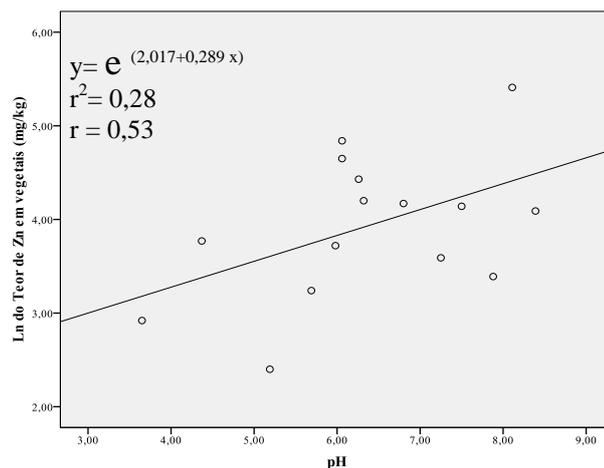


Figura 4.17 - Teor de Zn nos vegetais frente ao pH do solo

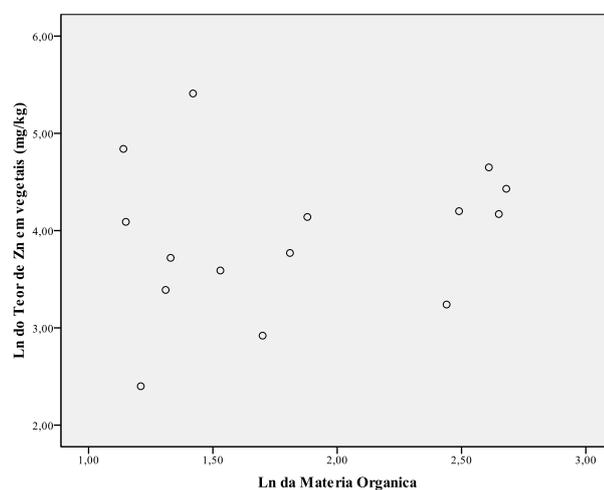


Figura 4.18 - Teor de Zn nos vegetais frente à matéria orgânica do solo

Conteúdos de Pb encontrados no solo frente às características pH, matéria orgânica e índice de plasticidade são expostas nas Figuras 4.19 e 4.20.

Na Figura 4.19, observa-se que os conteúdos de Pb no solo frente ao pH apresentam uma tendência da variação conjunta expondo uma associação entre ambas as variáveis. Teores baixos de Pb no solo parecem estar associados a pH ácido, enquanto que teores mais elevados do contaminante de interesse concentram-se nas faixas de pH neutro para básico. Esta condição esta de acordo com o exposto por Peris (2006) e Kabata-Pendias & Pendias (2000) e os resultados obtidos entre o teor de Pb em vegetais frente ao pH do solo, confirmando que os metais apresentam-se retidos no solo quando o pH deste é considerado como básico ou alcalino, estando mais disponíveis quando o pH do solo é ácido.

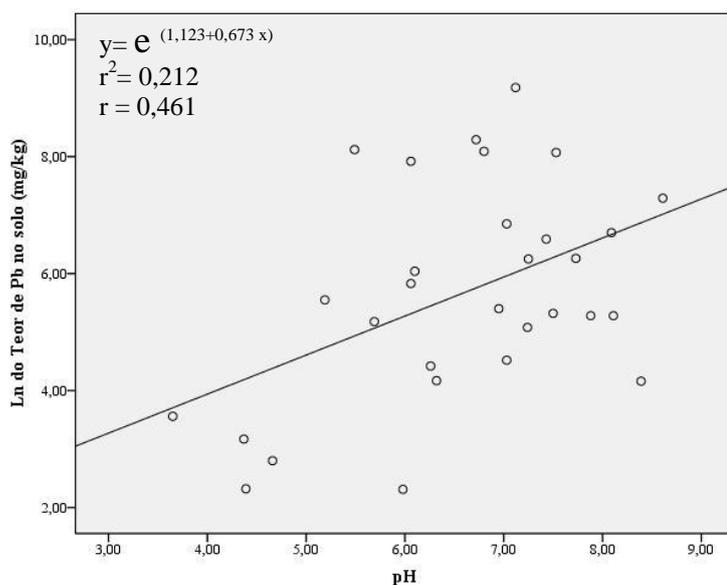


Figura 4.19 - Teor de Pb no solo frente ao pH

Os teores de Pb no solo frente aos conteúdos de matéria orgânica e índice de plasticidade mensurados são apresentados na Figura 4.20. O gráfico (A) indica a ausência de uma associação na variação conjunta dos valores de ambas as variáveis, os dados se encontram distribuídos de forma aleatória no gráfico. No caso do gráfico (B) também não se observa variação conjunta ou associação entre em ambas as variáveis analisadas.

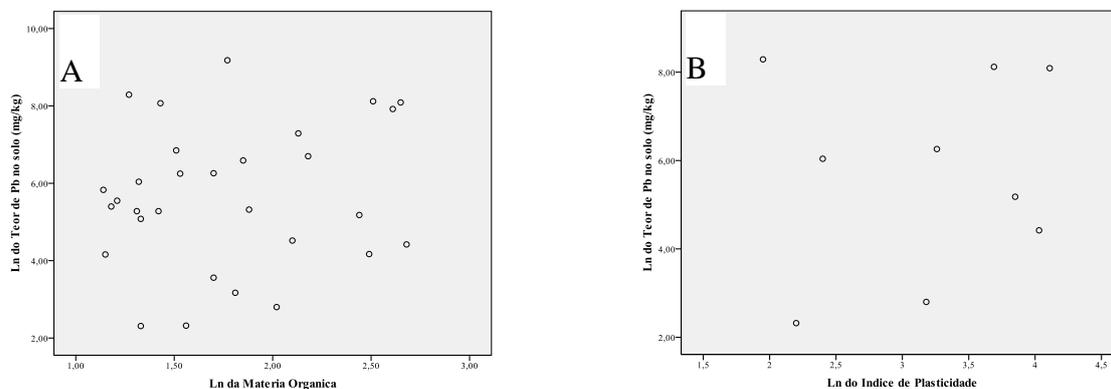


Figura 4.20 - Teor de Pb no solo frente ao conteúdo de matéria orgânica (A) e índice de plasticidade (B)

Por outro lado, teores de Cd mensurados no solo frente ao pH são expostos na Figura 4.21. Pode se apreciar um aumento no conteúdo do contaminante no solo na medida em que o pH diminui ou aumenta sua acidez. Esta relação não tem sido reportada na literatura consultada, podendo expor a influência de outras variáveis na análise.

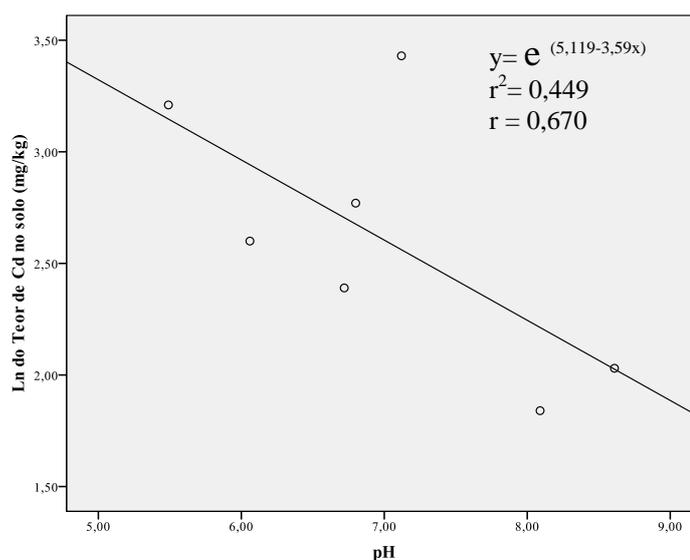


Figura 4.21 - Teor de Cd no solo frente ao pH

Na Figura 4.22 apresenta-se o conteúdo de Cd no solo frente ao conteúdo de matéria orgânica. O gráfico da figura não expõe uma variação conjunta e associação de ambas as variáveis. Os dados apresentam-se dispersos aleatoriamente não indicando alguma tendência clara na variação.

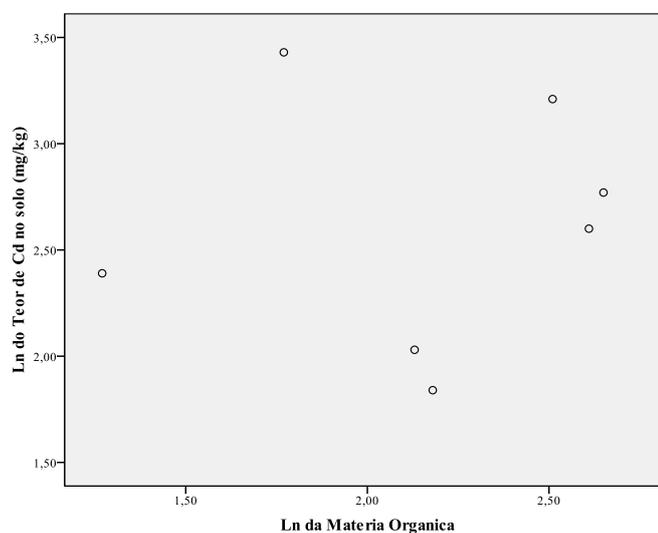


Figura 4.22 - Teor de Cd no solo frente à matéria orgânica

Conteúdos de Zn no solo frente à variável pH são apresentados na figura 4.23.

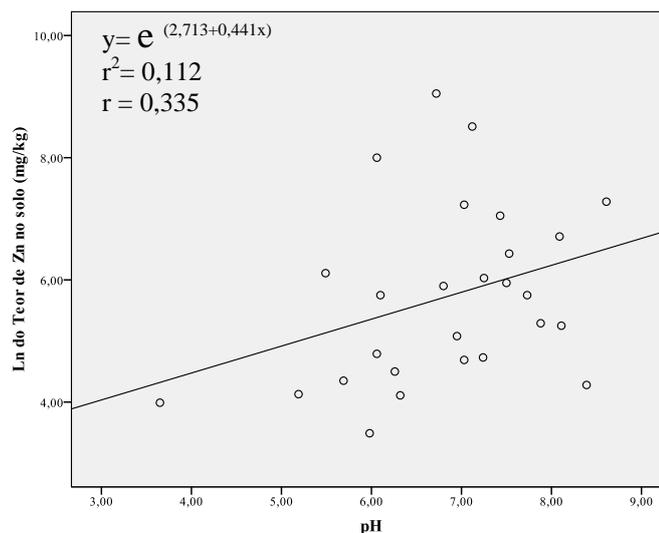


Figura 4.23 - Teor de Zn no solo frente ao pH

No gráfico da figura 4.23, pode-se observar que os conteúdos de Zn no solo tendem a concentrar-se na medida em que o valor de pH no solo aumenta (diminui a acidez).

Na Figura 4.24 se apresenta o conteúdo de Zn no solo frente ao conteúdo de matéria orgânica e índice de plasticidade. O gráfico indica a ausência na variação conjunta dos dados, apresentando-se dispersos, de forma aleatória, sem indicar algum tipo de tendência em ambos gráficos (A) e (B).

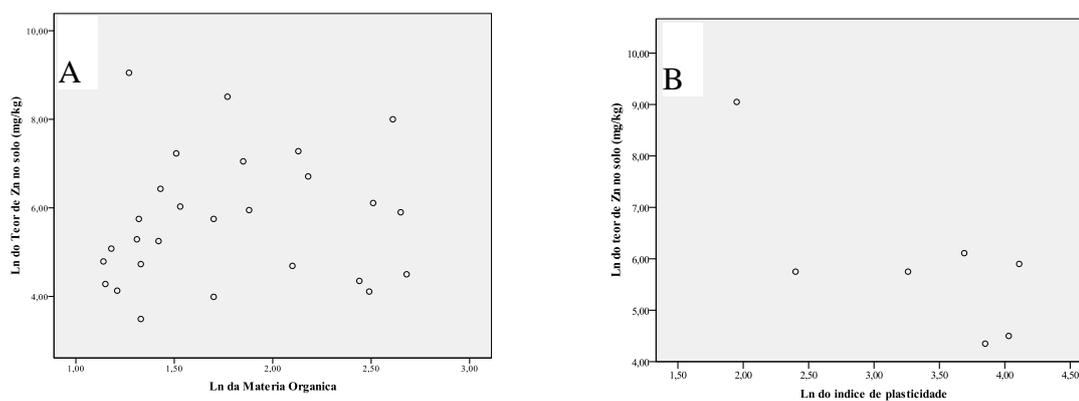


Figura 4.24 - Teor de Zn no solo frente à matéria orgânica (A) e índice de plasticidade (B)

Na Tabela 4.13 se apresenta um resumo das expressões matemáticas obtidas das análises realizadas na matriz de dados A.

Tabela 4.13 - Resumo das expressões matemáticas obtidas da análise da matriz B

Variáveis		Expressão	r	r ²
1	Teor de Pb em vegetais - pH	$y = e^{(8,664-0,658x)}$	0,69	0,48
2	Teor de Pb em vegetais – matéria orgânica	$y = e^{(0,185+1,759 \ln(x))}$	0,850	0,720
3	Teor de Zn em vegetais - pH	$y = e^{(2,017+0,289 \ln(x))}$	0,280	0,530
4	Teor de Pb no solo - pH	$y = e^{(1,123+0,673x)}$	0,461	0,212
5	Teor de Cd no solo-pH	$y = e^{(5,119-3,590x)}$	0,670	0,449
6	Teor de Zn no solo-pH	$y = e^{(2,713+0,441x)}$	0,335	0,112

4.3.4 Correlações estatísticas

A análise das correlações estatísticas entre as variáveis de estudo for realizada mediante a técnica de correlações lineares simples e múltiplas utilizando o coeficiente de correlação Rho de Spearman como indicador das relações. Os resultados são expostos a continuação.

4.3.4.1 Matriz de correlações A

A análise de correlações entre os conteúdos dos contaminantes Pb, Cd e Zn presentes em vegetais e seu respectivo conteúdo no solo são apresentadas na integra na Tabela 02 no apêndice B.

A análise expõe correlações entre as variáveis teor de Pb no solo e teor de Pb em vegetais com um coeficiente de correlação Rho Sperman de $r=0,504$; $p<0,05$ podendo ser considerada como uma relação linear moderada. Esta relação foi obtida por Peris (2006), que observou a correlação entre o conteúdo de Pb presente em espécies vegetais e seu respectivo teor no solo, apresentando um coeficiente de correlação $r=0,693$; $p<0,05$. Vale destacar que relação não implica causalidade, mas sim permitem estabelecer o grau de relação linear entre ambas as variáveis. O resultado da análise permite inferir e confirmar que o conteúdo do contaminante de interesse no solo não representa a única variável na transferência e presença

do metal nos vegetais avaliados. Fatores tais como as características do solo pH e matéria orgânica, os diversos processos no mesmo, as interações entre os metais e a susceptibilidade e características individuais das espécies, determinam que o processo de absorção de contaminantes possa acontecer.

O mesmo autor expõe uma correlação entre o teor de Cd em vegetais e sua respectiva concentração no solo ($r=-0,537;p<0,05$), relação que não foi possível estabelecer por enquanto neste estudo devido à disponibilidade dos dados.

Não foram observadas correlações entre os conteúdos dos metais Cd e Zn presentes em vegetais com sua respectiva concentração no solo. O anterior pode ser explicado devido a que não todas as formas de metais presentes no solo se encontram disponíveis para as plantas e o número insuficiente de dados para a análise no caso do cádmio dificultam a se chegar a uma conclusão.

O teor de Pb no solo e teor de Cd no solo apresentou um coeficiente de correlação Rho de Spearman de $r=0,733;p<0,05$ relação que pode ser considerada entre moderada para forte. Se observou uma correlação significativa com o teor de Pb no solo e o teor de Zn no solo ($r=0,767;p<0,01$), relação considerada entre moderada para forte. Além destas correlações anteriormente expostas, a análise mostrou uma relação entre o conteúdo de Pb nos vegetais e o conteúdo de Zn nos mesmos ($r=0,598; p<0,01$) relação considerada entre moderada para forte.

4.3.4.2 Matriz de correlações B

A análise de correlações entre as características do solo pH, matéria orgânica, índice de plasticidade e os conteúdos dos contaminantes Pb, Cd e Zn presentes em vegetais e seu respectivo solo são apresentadas por extenso na tabela 03 no apêndice B.

Os resultados indicam correlação linear negativa entre o pH do solo e o teor de Pb presentes em vegetais com um coeficiente de correlação Rho de Spearman $r = -0,812;p<0,05$ podendo ser considerada uma relação linear negativa moderada para forte indicando que o pH explica em grande parte a variabilidade existente entre ambas variáveis. O resultado confirma o exposto no diagrama de dispersão (Figura 4.13) entre o teor de Pb em vegetais e pH do solo. A este respeito Alloway (1995), Kabata-Pendias & Pendias (2001) e Peris (2006) mencionam

que o pH corresponde à característica do solo que controla fortemente a mobilidade dos metais no solo e portanto sua biodisponibilidade para as plantas. Na análise não se observou a relação forte entre o conteúdo de Cd no solo e o pH com um coeficiente de determinação $r^2=0,44$.

O conteúdo de Pb no solo relacionou-se com o conteúdo de Cd e Zn no mesmo, com coeficientes de correlação $r = 0,786; p < 0,05$ e $r = 0,896; p < 0,05$ respectivamente, Estas relações são confirmadas nos diagramas de dispersão e podem ser explicadas por se tratarem de elementos gerados pela mesma fonte de contaminação. No caso das características do solo, o índice de plasticidade e a matéria orgânica apresentaram uma correlação lineal positiva ($r=0,933; p < 0,05$). Não se observa correlações significativas entre os conteúdos dos contaminantes de interesse e a matéria orgânica, condição diferente à reportada por Mendez-Romero *et al.*, (2003) quem observou uma correlação significativa entre o conteúdo de Cd no solo e a matéria orgânica ($r=0,51; p < 0,05$) pela capacidade desta última de formar complexos organometálicos estáveis inibindo a solubilidade e mobilização do metal no solo.

4.4 ESTIMAÇÃO DAS DOSES DE EXPOSIÇÃO PARA Pb E Cd E AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

Para estimar as doses de exposição aos contaminantes Pb e Cd devido ao consumo de alimentos vegetais cultivados em quintais com elevadas concentrações dos contaminantes de interesse, foi necessário determinar além dos teores dos metais avaliados nas espécies vegetais, diferentes variáveis na população potencialmente atingida (crianças). As variáveis determinadas correspondem a características fisiológicas, nutricionais e hábitos da população. Já a exposição foi avaliada através do índice de perigo (IP) que expressa a magnitude do risco gerado pela condição.

A continuação apresentam-se os resultados das variáveis de estudo obtidos em campo a partir da aplicação de questionários padronizados.

População avaliada: A população sob análise foi dividida em duas faixas de idade, de 0 a 6 anos e de 7 a 17 anos, com o intuito de considerar períodos de exposição diferentes aos contaminantes de interesse.

Peso corporal: o valor de peso corporal médio (média) obtido foi de 16,43 kg, desvio padrão (DP) de 4,11 kg e uma mediana de 16,8 kg, resultados baseados em 13 crianças da faixa de 0 a 6 anos. Da mesma forma os resultados para peso corporal obtidos em 32 crianças e adolescentes pertencentes à segunda faixa avaliada (7-17 anos) foi um valor médio (média) de 42,47 kg, desvio padrão (DP) de 14,42 kg e mediana de 41,9 kg.

Consumo de alimentos: totalizando 120 crianças e adolescentes entre 0 a 17 anos de idade 37,5% (45) declararam consumir frutas e ervas procedentes dos quintais de suas próprias casas. As 45 crianças e adolescentes informaram que a forma de consumo é diversa, variando desde fruto completo, sucos e frutos misturados na comida. No caso das ervas a principal forma de consumo corresponde a infusões. No presente trabalho se utilizara como consumo diário de frutas o valor de 132 gr/dia (0,132 kg/dia) valor reportado pelo IBGE como consumo diário de frutas da população brasileira. Para ervas o consumo diário foi estabelecido em 5 gr/dia, considerando uma infusão por dia e utilizando como referência o conteúdo de ervas encontrado nos chás de fabricação industrial. Com respeito à frequência de consumo os resultados obtidos apresentam um consumo de 7 dias/semana, valor representado pelo indicador de tendência central moda. Os resultados das variáveis determinadas são apresentadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Variáveis de estudo para estimação das doses de exposição

Variáveis	População (faixa etária)	
	0-6	7-17
Peso corporal médio (kg)	16,53	42,47
Consumo diário de ervas (gr/dia)	5	
Consumo diário de frutos (gr/dia)	132	
Frequência de exposição (dias/anos)	365	
Duração da exposição (anos)	6	17

4.4.1 Doses de exposição para Pb e Cd por consumo alimentar de vegetais

As doses de exposição aos contaminantes Pb e Cd devido ao consumo de alimentos vegetais cultivados em quintais da área de estudo foram determinados para dois grupos de alimentos (frutas e ervas) e para duas faixas de idade. No caso das frutas e ervas o valor de concentração de Pb e Cd utilizado correspondeu ao valor médio detectado nas espécies avaliadas. Os resultados das estimações são apresentados primeiramente para frutas e posteriormente para ervas.

As doses de exposição ao Pb devido ao consumo alimentar de frutas para ambas as faixas de idades avaliadas superaram amplamente o valor limite recomendado pela OMS de 3,5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$, além dos valores de referência estabelecidos por Santos *et al.*, (2005) para a dieta da população de Rio de Janeiro e Castell *et al.*, (2001) para a população Catalunha na Espanha. Os valores certamente são preocupantes, observando principalmente a influência da variável consumo diário de frutas nas doses estimadas. O resumo dos resultados é apresentado na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Doses de exposição ao Pb e Cd por consumo alimentar frutas

Faixa	FRUTAS	
	Doses (μg de Pb/kg/dia)	Doses (μg de Cd/kg/dia)
0 a 6	166,9	2,95
7 a 17	64,96	1,15

No caso das doses de exposição estimadas para Cd por consumo alimentar de frutas em ambas as faixas de idade, estas superam o valor limite recomendado pela OMS de 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{dia}$ e os valores considerados de referência apresentados por Santos *et al.*, (2005) e Castell *et al.*, (2001).

Na Figura 4.24 pode se observar a grande diferença nas doses de ambos os contaminantes, ressaltando claramente a exposição ao Pb via consumo de alimentos vegetais.

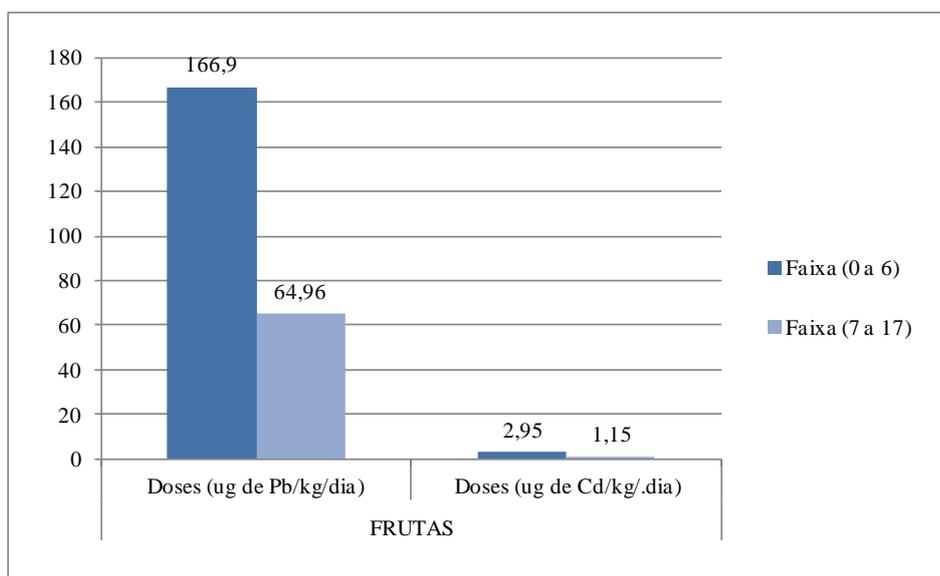


Figura 4.25 - Doses de ingestão de Pb e Cd por consumo de frutas

Vale ressaltar que as doses para ambos os contaminantes recomendadas pela OMS estão referidas a adultos com um peso corporal médio de 70 kg, fator a considerar, devido a que no presente estudo as doses de exposição aos contaminantes estão referidas a crianças.

Da mesma forma, as doses de exposição estimadas para Pb devido ao consumo de ervas somente supera a dose de referência recomendada pela OMS de 3,5 ug/kg/dia na primeira faixa de idade avaliada. Este fato pode ter explicação principalmente pela influencia do peso corporal na estimação. Já as doses de Cd estimadas por consumo alimentar de ervas encontram-se abaixo do valor limite recomendado pela OMS (2004) e na faixa de valores estimados por Castell *et al.*, (2001) na dieta da população de Catalunha na Espanha, valor considerado como de referência.

Tabela 4.16 - Doses de exposição ao Pb e Cd por consumo alimentar ervas

Faixa	ERVAS	
	Doses (ug de Pb/kg/dia)	Doses (ug de Cd/kg/dia)
0 a 6	5,44	0,58
7 a 17	2,12	0,22

Na Figura 4.25 pode se observar a diferença nas doses de ambos os contaminantes, sendo a exposição ao Pb maior à exposição ao Cd por consumo de ervas, explicado principalmente pelas concentrações detectados nas ervas avaliadas.

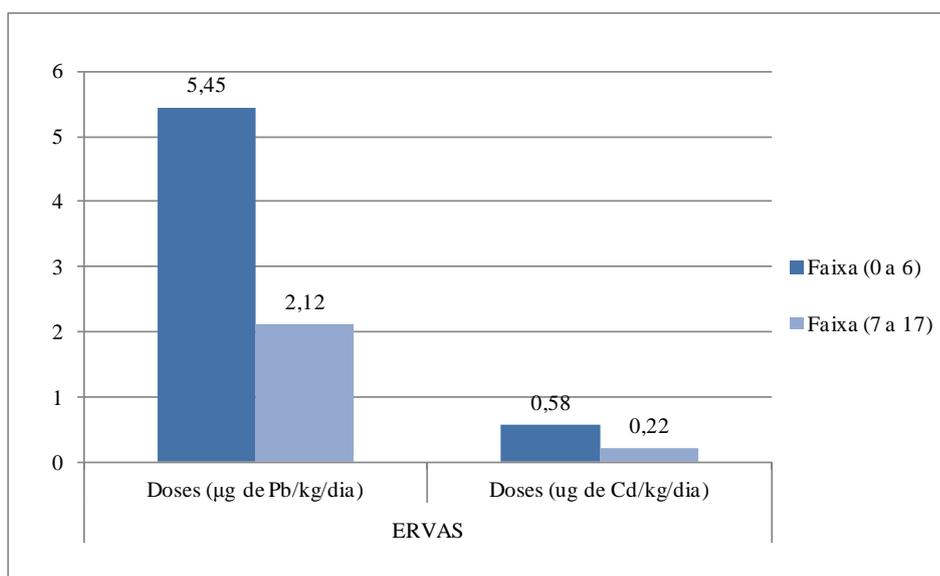


Figura 4.26 - Doses de ingestão de Pb e Cd por consumo de ervas

Em função dos resultados obtido as doses de exposição para Pb e Cd por consumo de alimentos vegetais cultivados em quintais merece especial preocupação já que segundo a ATSDR (2007), as crianças correspondem à população mais susceptível absorvendo aproximadamente 50% da quantidade de chumbo que ingerem, estimando-se que aproximadamente 73% do chumbo que entra no corpo das crianças se acumula nos ossos podendo lá permanecer durante décadas. A este respeito, a ATSDR (2007) expõe que a

sensibilidade das crianças aos efeitos da exposição se dá porque: a) o consumo por quilo de peso é maior do que nos adultos; b) a absorção do chumbo pelo organismo da criança é maior do que do adulto; c) crianças pequenas estão em desenvolvimento rápido e constante, tornando-se mais vulneráveis aos efeitos do chumbo.

Neste sentido a ATSDR (2007) menciona que a exposição crônica a concentrações relativamente baixas de Pb pode ocasionar danos nos rins, fígado e nos sistemas reprodutor, cardiovascular, imunitário, hematopoiético, nervoso e gastrointestinal. A exposição breve com elevadas quantidades pode ocasionar dores gastrointestinais, anemia, encefalopatias até a morte.

É importante destacar que possivelmente não exista um valor limite para as concentrações de chumbo no organismo humano onde a partir deste se comece a observar os efeitos adversos na saúde das crianças (ATSDR, 2007).

4.4.2 Índice de perigo

O índice de perigo por exposição ao Pb e Cd devido ao consumo alimentar de vegetais da população alvo de estudo foi determinado para ambos os grupos de alimentos vegetais e ambas as faixas de idade. Os valores obtidos são resumidos na Tabela 4.17. O maior perigo foi estabelecido para a faixa de idade de 0 a 6 anos por consumo de frutas, com índices de 47,69 e 2,95 para Pb e Cd respectivamente, seguido da faixa de 7 a 17. Os valores expõem um risco inaceitável ou inadmissível aos contaminantes ao superar o valor de 1. Somente o consumo de ervas não supõe um risco inaceitável por exposição ao Cd. Porém, o consumo de ervas da primeira faixa de idade supera a unidade representando um potencial risco neste grupo.

Tabela 4.17 - Índice de perigo por consumo de alimentos vegetais da área de estudo

Faixa	ERVAS		FRUTAS	
	Índice de perigo para Pb	Índice de perigo para Cd	IP de perigo para Pb	Índice de perigo para Cd
0 a 6	1,56	0,58	47,69	2,95
7 a 17	0,61	0,24	18,56	1,15

Desta maneira pode se concluir que, a população avaliada esta exposta aos contaminantes Pb e Cd através do consumo de alimentos vegetais cultivados nos quintas da área de estudo e esta rota de exposição representa um risco real que deve ser considerado na toma de decisões para gerencia o risco no curto prazo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma quantidade considerável de quintais da Rua Rui Barbosa e Rua Sacramento possuem alimentos vegetais cultivados em solos com altos níveis de contaminação por Pb e Cd. Espécies tais como banana, manga e aroeira, entre outras correspondem às mais abundantes e representam uma fonte importante de alimentação da população. Os resultados das análises das espécies vegetais avaliadas permitiram detectar a presença de Pb com valores de até 118,2 mg/kg superando amplamente o valor limite estabelecido pela OMS para Pb em alimentos vegetais.

As concentrações de cádmio apresentaram um valor Máximo de 7,39 mg/kg superando amplamente o valor recomendado para Cd pela OMS de 0,05 mg/kg para alimentos vegetais.

Observou-se que existe uma tendência na absorção diferenciada dos contaminantes provenientes do solo em frutas e ervas, além das gramíneas, condição que é influenciada pela susceptibilidade e afinidade pelos metais específica de cada espécie vegetal.

As análises realizadas em alimentos vegetais cultivados em solos de quintais de Oliveira dos Campinhos (localidade utilizada como área de referência), Rua Rui Barbosa e Sacramento, expõem diferenças entre os conteúdos de chumbo nas espécies avaliadas, confirmando uma “anormalidade” no teor de Pb detectados nestes vegetais em Santo Amaro. Não se observou diferenças nas concentrações de cádmio mensuradas nos vegetais estudados em ambas as áreas (área de estudo e referencia), já que em ambos os casos os resultados se encontraram abaixo do limite de detecção do método.

As concentrações dos contaminantes de interesse detectadas no presente trabalho confirmam a persistência da contaminação em espécies vegetais da área de estudo, se correspondendo aos valores expostos por Costa (2001) em alimentos vegetais e gramíneas da área atingida pela contaminação. Recomenda-se evitar a pastagem por parte do gado na área entorno da fabrica.

Os fatores de transferência solo-planta para chumbo e cádmio determinados no total das espécies vegetais analisadas podem ser considerados como baixos considerando as altas concentrações dos contaminantes no solo (caso do Pb) onde estas espécies se desenvolvem e os valores típicos reportados na literatura (para Pb e Cd).

Os valores dos $FT_{\text{solo-planta}}$ indicam que o conteúdo dos contaminantes no solo não corresponde à única variável que influencia a presença destes elementos nos vegetais. Os valores de $FT_{\text{solo-planta}}$ para cádmio, apresentaram-se maiores em comparação aos $FT_{\text{solo-planta}}$ para Pb ($Cd > Pb$) sendo que o conteúdo no solo deste contaminante é menor que teor Pb.

Embora sendo os valores dos $FT_{\text{solo-planta}}$ baixos, a presença de teores dos contaminantes de interesse na parte aérea e/ou comestível das espécies avaliadas expõe a transferência, absorção e translocação dos metais desde o solo para as raízes e posteriormente para a parte aérea das espécies. Esta condição indica que parte do total do conteúdo dos contaminantes no solo esta biologicamente disponível de forma específica para as espécies vegetais analisadas, podendo representar um risco para a população pelo consumo alimentar dos mesmos.

Por outro lado, $FT_{\text{solo-planta}}$ baixos para os contaminantes avaliados podem indicar a alta capacidade do solo na retenção e acumulação de metais pesados. Desta forma, pode se inferir que o solo atingido pela contaminação por metais pesados em Santo Amaro apresenta uma alta capacidade na retenção dos contaminantes de interesse e somente uma fração do seu conteúdo total dos elementos no solo esta disponível para as plantas.

Apesar de que as espécies vegetais avaliadas apresentem mecanismos de absorção, distribuição, metabolismo e excreção diferenciados, os $FT_{\text{solo-planta}}$ determinados permitem avaliar a contribuição dos conteúdos dos contaminantes de interesse presente no solo que é transferido para as plantas, além do potencial risco por consumo alimentar dos mesmos. Os resultados apresentados neste trabalho estão restritos às condições atuais do problema, podendo apresentar variações no tempo.

É necessário determinar os $FT_{\text{solo-planta}}$ para Pb e Cd em outras partes das espécies vegetais de estudo. Desta maneira será possível observar com maior detalhe os processos de absorção desde o solo, translocação e acumulação dos contaminantes de interesse nas espécies vegetais.

Relações estatísticas entre as variáveis de estudo foram observadas através de diagramas de dispersão. Observou-se que ao aumentar e misturar espécies vegetais no momento da realização da análise aumenta a dispersão dos dados e dificulta sua realização. Porém, as

análises realizadas indicam que existe uma associação entre os conteúdos de Pb nos vegetais e seu respectivo conteúdo no solo ainda que esta associação não possa ser considerada como forte.

A variação conjunta das variáveis e, portanto a associação entre estas foi observada para a concentração de Pb presentes em vegetais e o pH do solo analisado. Esta relação foi determinada quantitativamente mediante a técnica de correlação linear múltipla, obtendo um coeficiente de correlação de $r = -0,812; p < 0,05$ confirmando que o pH está relacionado ao conteúdo de Pb nos vegetais.

Outras relações de interesses foram observadas mediante os diagramas de dispersão entre a concentração de Pb nos vegetais e o conteúdo de matéria orgânica, concentração de Pb, Cd e Zn no solo e o pH, além da relação entre as concentrações de Pb no solo com a concentração de Cd e Zn no mesmo meio. O conteúdo de Zn no solo parece estar influenciando nos baixos valores de concentração de Cd nos vegetais, esta relação foi quantificada através da relação Zn/Cd.

As doses de exposição estimadas para Pb e Cd podem ser consideradas como elevadas e preocupantes em função dos valores de referência estabelecidos pela OMS para ambos os contaminantes e em ambas as faixas de idade avaliadas. Principal atenção deve se ter nos valores estimados para crianças na faixa de 0 a 6 anos, devido a que estas correspondem à população mais susceptíveis aos contaminantes avaliados.

Os valores de doses estimados para Pb e Cd permite determinar que o consumo de alimentos vegetais cultivados na área atingida pela contaminação remanescente da COBRAC corresponde a uma rota de exposição relevante na área impactada.

Os índices de perigo para Pb e Cd máximos calculados no presente estudo permitem afirmar que o consumo de alimentos vegetais cultivados em quintais da área de estudo supõem um risco inaceitável para a população de crianças moradoras na área atingida pela contaminação.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D.C. **Remediation of Metal-Contaminated Sites: Concepts and Applications.** In: International Symposium on Trace Elements in the Food Chain, 2006, Budapest. **Anais...** Budapest: Institute of Materials and Environmental Chemistry of the HAS, 2006. p.6-8.

ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils.** 2.ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 386p. ISBN 0-7514-0198-6

ANJOS, José Ângelo Sebastião Araujo dos. **Avaliação da Eficiência de uma Zona Alagadiça (Wetland) no Controle da Poluição por Metais Pesados: O Caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA.** 2003. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

ANJOS, José Ângelo Sebastião Araujo dos. **Estratégias para Remediação de um Sítio Contaminado por Metais Pesados – Estudo de caso.** Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

ANSELMO, F. L. A.; JONES, M. C. **Fitorremediação de solos contaminados - O estado da arte.** In: XXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. 25., 2005, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre 2005. p.5273-5280.

ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Public Health Assessment: Guidance Manual.** U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service. Atlanta. Georgia, 2005. 357 p.

ASTDR .Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Apresenta o resumo para a saúde pública sobre o contaminante cádmio. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs5.html> Acesso em 14 set. 2009.

ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Apresenta o resumo para a saúde pública sobre o contaminante chumbo. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs13.html>. Acesso em: 14 set. 2009.

BALDRIAN, P. **Effect of Heavy Metals on Saprotrophic Soil Fungi.** In:____. Soil Heavy Metals. Noida:Springer, 2010.cap.12, p. 263-279, v.19.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N°420, de 28 de dezembro de 2009. Estabelece critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antropicas. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil.** Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: 16 jun.2010.

CARVALHO, F. M.; SILVANY NETO, A. M.; CHAVES, M. E. C.; MELO, A. M. C.; GALVAO, A.L.; TAVARES, T.M. Chumbo e Cádmio em Cabelo de Crianças de Santo Amaro da Purificação, Bahia. **Ciência e Cultura**, p. 66-651, 1989.

CARVALHO, F. M.; SILVANY NETO, A. M.; PERES, M. F. T.; GONCALVES, G. C. G.; AMORIM, C. J. B. de; SILVA JUNIOR, J.A.S.; TAVARES, T. M. Intoxicação por Chumbo: Zincoprotoporfirina no Sangue de Crianças de Santo Amaro da Purificação e de Salvador, BA. **Revista Sociedade Brasileira de Pediatria**, p. 11-14, 1997.

CARVALHO, F. M. Histórico da poluição por chumbo e cádmio em Santo Amaro da Purificação. In: Palestra na Câmara Municipal de Santo Amaro, 2005, Santo Amaro. **Resumo Histórico da poluição por chumbo e cádmio em Santo Amaro da Purificação.** [s.n].

CASTELL, G.V; RAFAEL, P.G; ALONSO, T.I; CATALÁN, G, J; MALLAFRÉ, L, M, J; ROIG, D, L, J; CID, R, S. **Contaminantes Químicos. Estudio de Dieta Total en Cataluña.** Barcelona: Agencia Catalana de Seguridad Alimentaria, 2007. 127 p.

CHARY, N.S; KAMALA, C.T; RAJ SUMAN SAMUEL, D. **Assessing Risk of Heavy Metals from Consuming Food Grow on Sewage Irrigated Soils and Food Chain Transfer.** *Ecotoxicology and Environmental Safety.* v.69, p. 513-524. 2007.

CHOPIN, E.I.B; ALLOWAY, B.J. **Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain.** *Water Air Soil Pollut,* v.182, p.245-261. 2007.

COSTA, Angela.Cristina Andrade. **Avaliação da Alguns Aspectos do Passivo Ambiental de uma Metalúrgica de Chumbo em Santo Amaro da Purificação.** 2001. 152 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2001.

CUNHA, P.S.P; ARAÚJO, P.S.P. **Laudo Pericial de Avaliação e Quantificação da Contaminação Ambiental por Chumbo e Cádmio no Município de Santo Amaro da Purificação** -Estado da Bahia.167p.2001

DE MIGUEL, E. **La Evaluación de Riesgos Ambientales.** *Industria y minería. Consejo Superior de Colegios de Ingenieros de Minas de España.* p.57-64, 2003.

EFFRON, D; DE LA HORRA A.M; DEFRIERI, R.L; FONTANIVE, V; PALMA, R.M. Effect of Cadmium, Copper, and Lead on Different Enzyme Activities in a Native Forest Soil. **Commun Soil Sci Plan.** n.35, p.1309–1321, 2004.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** 2.ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo, 1997. 212 p.

FINSTER, M.E; GRAY, K.A; BINNS, H.J. Lead Levels of Edibles Grown in Contaminated Residential Soils: a Field Survey. **The Science of the Total Environment.** 2003

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Avaliação de Risco à Saúde por Exposição a Metais Pesados em Santo Amaro da Purificação-BA.** 2003. Disponível em:<http://www.acpo.org.br/saudeambiental/CGVAM/02_Avaliacao_de_Risco/05_santo_amaro_ba/> Acesso em: 8 mai. 2009.

GALAN, H.E; ROMERO, B.A. Contaminación de Suelos por Metales Pesados. **Conferencia de Contaminación de Suelos por Metales Pesados.** MACLA 10, p. 48-60, 2008.

GINOCCHIO, R; NARVÁEZ, J. Importancia de la Forma Química y de la Matriz del Sustrato en la Toxicidad por Cobre en *Noticastrum Sericem* (less) less.ex Phil. **Revista Chilena de Historia Natural,** n 75, p.603-612, 2002.

GUPTA; VOLLMER; KREBS. The Importance of Mobile, Mobilisable and Pseudo Total Heavy Metals Fractions in Soils for Three-level Risk Assessment and Risk Management. **The Science of Enviromental,** v.178, p.11-20, 1996.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Apresenta informação sobre os municípios brasileiros. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 21 dez. 2010.

IHOBE. **Investigación de la Contaminación de Suelos en la Comunidad Autónoma del País Vasco**: Análisis de Riesgo para la Salud Humana y los Ecosistemas. Guía Metodológica. Bilbao: IHOBE, 1998. 119 p.

INTAWONGSE, M; DEAN, R.D. Uptake of Heavy Metals by Vegetables Plants Grow on Contaminated Soil and Their Bioavailability in the Human Gastrointestinal Tract. **Food Additives and Contaminants**. v.23, n 1, p.36-48, 2006.

KABATA PENDIAS, A; MUKHERJEE, B.A. Trace Elements From Soil to Human. New York: Springer, 2007. 561p. ISBN 3-540-32713-4

KABATA-PENDIAS, A. **Soil-Plant Transfer of Trace Elements-Environment issue**. Geoderma v.122, p.143-149, 2004

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. Trace Elements in Soils and Plants. 3.ed. Florida: CRC press, 2001. 432 p. ISBN 0-8493-1575-1

KABATA-PENDIAS, A; PIOTROWSKA, M. Transfer of Cadmium, Zinc, and Lead from Soils to Plants. **Transport, Fate and Effects of Silver in the Environment**. 1998.

KACHENKO, A.G; SING, B. Heavy Metals Contamination in Vegetables Grow in Urban and Metal Smelter Contaminated Sites in Austrália. **Water, Air, and Soils**, v. 169, p. 101-123, 2006.

MACHADO, S.L. (Coord). **Projeto PURIFICA-Proposta para Remediação de Áreas Impactadas pela Atividade Extrativa de Chumbo em Santo Amaro-BA**. 2002. Relatório. Disponível em: <<http://www.geoamb.eng.ufba.br/site/?q=relatorios>> Acesso em: 10 mai. 2009.

MACHADO, S.L (Coord.). **Projeto PURIFICA - Proposta para remediação de áreas impactadas pela atividade extrativa de chumbo em Santo Amaro-BA**. Relatório Síntese. Disponível em: 2003. <<http://www.geoamb.eng.ufba.br/site/?q=relatorios>> Acesso em: 10 mai. 2009.

MACHADO, S. L; RIBEIRO, L. D.; KIPERSTOK, A.; BOTELHO, M. A. B.; CARVALHO, M. DE F. Diagnóstico da Contaminação por Metais Pesados em Santo Amaro-BA. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n.2, p. 140-155, 2004.

MAGALHÃES, Jeanete Solange Braga. **Avaliação da Gestão de Sítios Contaminados por Resíduos Perigosos nos EUA, Canadá, Países Europeus e Brasil, e Exemplo de um Manual Simplificado de Avaliação de Saúde Ambiental destes Sítios para o Brasil**. 2000. 186 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde Pública)-Escola Nacional de Saúde Publica, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2000.

MAZON, P; MINAS, R. **Poluição por Chumbo em Santo Amaro da Purificação**. 2009. Disponível em: <http://www.ida.org.br/denuncias/77-poluicao-por-chumbo-em-santo-amaro-da-purificao>. Acesso em: 24 mar.2009.

MENDEZ, P.J; RAMÍREZ, G.A,C; GUTIÉRREZ, R, D; GARCIA, P. F. Contaminación y Fitotoxicidad em Plantas por Metales Pesados Provenientes de Suelo y Agua. **Tropical and Subtropical Agroecosystems**, n 10, p. 29-44, 2009.

MENDEZ-ROMERO, F; GISBERT-BLANQUER, J; GARCIA-DIAZ, J; MARQUÉS-MATEU, A. Relación Estadística entre Metales Pesados y Propiedades de Suelos de Cultivo Regados con Aguas Residuales no Depuradas. **Interciencia**, v. 28, n 5, 2003.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da Análise de Especificação do Chumbo em Plasma para a Avaliação dos Riscos à Saúde. **Química Nova**, v.27, n 2, p.251-260, 2004.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os Efeitos do Chumbo sobre o Organismo Humano e seu Significado para a Saúde. **Revista Panamericana de Salud Publica**, v.15, n 2, p.119-129, 2004.

MORENO, O. Estudio de Diferentes Metodologías para Determinar la Biodisponibilidad de Cádmi y Arsénico y su Relación con la Concentración en Plantas. **Ciencias Biomédicas**, v.6, n 10, p. 35-39, 2008.

NAIDU, R; BOLAN, N, S. Contaminant Chemistry in Soils: Key Concepts and Bioavailability. In:____. **Developments in Soils Science**. 1.ed. [S.I]:Elsevier, 2008. cap.2 32, p.9-37. (v.32)

NAVARRO, A; ALONSO, A, I; LÓPEZ-MOYA, J, R. Aspectos Bioquímicos y Genéticos de la Tolerancia y Acumulación de Metales Pesados en Plantas. **Revista Científica y Técnica de Ecología y Medio Ambiente**. v. 16, n 2, p. 10-25, 2007.

NIRMAL,K,J,I; HIREN,S; KUMAR,N,R; BHATT,I. Hyperaccumulation and Mobility of Heavy Metals in Vegetable Crops in India. **The Journal of Agriculture and Environment**, v.10, p. 29-38, 2009.

OMS. Organização Mundial da Saúde, Comité Codex Alimentario. **Norma General del Codex para los Contaminantes y las Toxinas Presentes en los Alimentos, Codex Stan 193-1995, Rev. 3-2007**. [S.I.: s.n]. 2007. 50 p.

ORIHUELA, D, L; HERNANDEZ, J, C; WEILAND, C, M; MORENO, C, M. Factores de Transferencia Suelos-Hojas del Ni en melocotones. Posibles Alteraciones por la Bajada de pH del Suelo. **Agrícola Vergel**. v.313, p. 35-40, 2008.

ORTEGA, M, M, R; PENDÁS, T, C, L; ABREU, P, A; CÁNOVAS, M,A. El Coeficiente de Correlación de los Rangos de Sperman Caracterización. **Revista Habana Ciencia Medica**, v. 8, n 2, 2009.

PERIS, MONICA MENDOZA. **Estudio de Metales Pesados en Suelos Bajo Cultivos Hortícolas de la Provincia de Castellón**. 2006. 427 f. Tese (Doutorado)-Departamento de Biología Vegetal, Universitat de Valencia. Valencia. 2006.

PUND. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Apresenta informação sobre o ranking decrescente do IDH-M dos municípios do Brasil. Disponível em:<<http://www.pnud.org.br/atlas/ranking/IDHM%2091%2000%20Ranking%20decrecente%20%28pelos%20dados%20de%202000%29.htm>>. Acesso em: 11 out. 2009.

PRUVOT, C; DOUAY, F; HERVÉ, F; WATERLOT, C. Heavy Metals in Solis, Crops and Grass as a Source of Human Exposure in the Former Mining Areas. **J Soils Sediments**, v. 6, n 4,p. 215-220, 2006.

RABELO, Thaynara Santana. **Estudo das Rotas Remanescentes de Contaminação por Chumbo e Cádmi no Município de Santo Amaro-BA**. 2010. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana)-Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

RIBEIRO, L. D.; MACHADO, S. L.; KIPERSTOK, A.; BAKER, F. R. **Contaminação por Metais Pesados em Santo Amaro da Purificação - BA - Uso de técnicas de hidrometalurgia no reprocessamento de resíduos perigosos.** In: V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental-REGEO, 5., 2003, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2003. p.140-155.

RIFFAT, N,M; HUSAIN, Z,S; ISHFAQ, N. Heavy Metal Contamination and Accumulation in Soil and Wild Plant Species from Industrial Area of Islamabad, Pakistan. [S.l.: s.n].

SANTOS, E.E; LAURIA, D.C; PORTO DA SILVEIRA, C.L. Assessment of Daily Intake of Trace Elements Due to Consumption of Foodstuffs by Adult Inhabitants of Rio de Janeiro City. **Science of the Total Environment**. v.327, p. 69-79, 2004.

SAUVÉ, S; MC BRIDE, M,M; HENDERSHOT, H,W. Speciation of Lead in Contamination Soils. **Environmental Pollution**, v.98, n 2, p.149-155, 1997.

SEPLAN. Secretaria de Planejamento do Estado da Bahia. **Relatório Perfil Territorial: Território Recôncavo.** Salvador, 2006. Disponível em:<<http://www.sigbahia.ba.gov.br/Cardapio/sigRelTerritorios.asp?escopo1=4&escopo2=1036>>. Acesso em: 11 mai.2009.

SOARES, S.F.R.C; ACCIOLY, A.M.A; SIQUEIRA, O.J; MOREIRA, S.M.F. Acúmulo e Distribuição de Metais Pesados nas Raízes, Caule e Folhas de Mudanças de Árvores em Solo Contaminado por Rejeitos de Indústria de Zinco. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v.13, n 3, p. 302-315, 2001.

STATISTICAL PACKAGE FOR THE SOCIAL SCIENCES. **Guía para el Análisis de Datos.** Madrid: IBM SPSS Inc. 877p.

STEIBORN, M; BREEN, J. Heavy metals in soil and vegetation at Shallee mine, Silvermines, CO. Tipperary. **Biology and Environment: Proceeding of the Royal Irish Academy**, v. 99b, n 1, p. 37-42, 1999.

VOUTSA, D; GRIMANIS, A; SAMARA, C. Trace Elements in Vegetables Grow in an Industrial Area in Relation to Soil and Air Particulate Matter. **Environment Pollution**, v. 94, n 3, p. 325-335, 1996.

YEN, T,J. Impact of Trace Elements Nutrition of Animal on the Food Chain. In:____. **Trace elements in Man and Animals-9: Proceedings of the Ninth International Symposium on Trace Elements on Man and Animals.** 1.ed. NRC Research Press: Ottawa, 1997. Parte I, p. 294-297.

YOON, J; CAO, X; ZHOU, Q; MA, Q,L. Accumulation of Pb, Cu, Zn in Native Plants Growing on a Contaminated Florida Site. **Science of Total Environment**, v. 338, p. 456-464, 2006

ZENG L.S; LIAO, M; CHEN, C.L; HUANG, C.Y. Effects of Lead Contamination on Soil Enzymatic Activities, Microbial Biomass, and Rice Physiological Indices in Soil-Lead-Rice (*Oryza sativa* L.) System. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v 67, p. 67-74, 2007.

Programa de Computador (Software)

STATISTICAL PACKAGE FOR THE SOCIAL SCIENCES for Windows XP home. Versão 17.0 [S.l.]: IBM, 2008 1 CD-ROM.

APÊNDICE A - Questionário para a determinação de frequência de vegetais em quintais da área de estudo

QUESTIONÁRIO

Projeto Santo Amaro – Análises em quintais

Data: ____/____/____

Endereço: **Rua Rui Barbosa**

Número: _____

Autoriza a coleta? Sim [] Não []

Nome do Proprietário: _____

Nome do Entrevistado: _____

Idade: _____

Sexo: [] Masculino [] Feminino

Quanto tempo mora na casa? _____

O entrevistado tem conhecimento se o quintal foi aterrado com escória? Sim [] Não []

Há quanto tempo? _____

Quantas pessoas na moram na casa? _____

Identificação dos moradores da residência:

Nome	Idade	Sexo (F/M)

Possui horta/plantação no quintal? Sim [] Não []

Quais espécies?

Coentro: Sim [] Não []

Banana : Sim [] Não []

Aroeira: Sim [] Não []

Salsa: Sim [] Não []

Mamão; Sim [] Não []

Mamona: Sim [] Não []

Cidreira: Sim [] Não []

Repolho: Sim [] Não []

Camomila: Sim [] Não []

Manga: Sim [] Não []

Cenoura: Sim [] Não []

Pimenta: Sim [] Não []

Aipim: Sim [] Não []

Tomate: Sim [] Não []

Coco: Sim [] Não []

Goiaba: Sim [] Não []

Nabo: Sim [] Não []

Limão: Sim [] Não []

Outros (descrever): _____

As questões apresentadas a continuação foram desenvolvidas com o objetivo de determinar a quantidade, vezes e forma do consumo de alimentos vegetais pela população alvo de estudo.

1.11. A criança consome alimentos vegetais (frutas, ervas, verduras) cultivadas no quintal?

1. Sim
2. Não Se a resposta foi “Não” pular para 2.20

Se a resposta anterior foi “Sim”:

1.12. Quantas vezes por semana?

Vezes por semana: _____

1.13. De que forma são consumidas as frutas?

1. Fruto completo
2. Suco
3. Ambas

1.14. Em que quantidade em cada vez?

Quantidade (unidades no caso de frutos) : _____

Quantidade (copos no caso de sucos) : _____

1.15. Algumas das seguintes frutas cultivadas no quintal são consumidas geralmente pela criança ou adolescente?

1. Banana
2. Goiaba
3. Acerola
4. Manga
5. Mamão
6. Limão
7. Pimenta
8. Outras: _____

1.16. A criança bebe chás feitos de ervas cultivados no quintal?

1. Sim
2. Não

Se a resposta anterior foi “Sim”:

1.17. Quantas vezes por semana?

Vezes por semana : _____

1.18. Em que quantidade por cada vez?

Quantidade (copos) : _____

1.19. Alguma das seguintes ervas cultivadas no quintal são consumidas como chá pela criança ou adolescente?

1. Cidreira

2. Capim Santo

3. Aroeira

4. Outras _____

APÊNDICE B - Tabelas

Tabela 0.1 - Conjunto de variáveis matriz de correlações B
 Características físico-químicas do solo e conteúdos de metais pesados em vegetais

	Pontos	Características físico-químicas e conteúdos de metais no solo da área de estudo							Conteúdo de metais nos vegetais			
		pH	MO (%)	IP	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	507	8,09	8,81	-	810	6,29	824	<5	-	-	-	-
2	226	7,24	3,79	-	160	<5	113	-	<4	<2	<2	<4
3	659	5,49	12,32	40	3346	24,8	452	7,1	-	-	-	-
4	DA-21	7,5	6,56	-	204	<5	382	<5	<10	<5	-	62,9
5	DA-29	4,39	4,76	9	10,2	<5	-	-	-	-	-	-
6	587	8,61	8,41	-	1461	7,59	1445	<5	44,8	<5	-	-
7	174	7,03	8,19	-	91,6	<5	109	<5	-	-	-	-
8	DA-43	6,8	14,13	61	3278	16	364	<5	59,5	<5	-	64,4
9	462	7,43	6,36	-	731	<5	1151	6	<4	<2	<2	<4
10	384	7,03	4,54	-	945	<5	1385	6,29	-	-	-	-
11	DA-47	6,32	12,08	-	65	<5	61	<5	<10	<5	<5	66,9
12	100	7,88	3,69	-	196	<5	198	-	<10	<5	<5	29,8
13	483	6,95	3,27	-	222	<5	161	<5	-	-	-	-
14	DA-2	6,06	13,55	-	2763	13,4	2986	6,45	283	<5	<5	105
15	569	7,12	5,89	-	9653	31	4944	30	25,6	<5	-	-
16	DA-15	6,26	14,53	56	83,5	<5	90,4	<5	<10	<5	<5	84,2
17	DA-19	6,06	3,12	-	340	<5	120	<5	74,9	<5	-	127
18	DA-26	5,69	11,5	47	178	<5	77,4	<5	<10	<5	<5	25,5
19	DA-31	3,65	5,46	-	35	<5	54	<5	<10	<5	<5	18,5
20	388	6,72	3,57	7	3995	10,9	8512	6,3	-	-	-	-
21	154	8,11	4,12	-	197	<5	190	-	15,6	7,39	<5	224
22	DA-18	4,66	7,53	24	16,5	<5	-	-	<4	<2	<4	<2
23	DA-17	4,37	6,08	-	23,9	<5	-	-	<10	<5	<5	43,5
24	493	7,73	5,48	26	523	<5	313	6,99	<10	<5	-	-
25	124	7,25	4,62	-	519	<5	414	-	<10	<5	<5	36,4
26	DA-20	5,98	3,77	-	10,1	<5	32,8	<5	<10	<5	<5	41,4
27	485	7,53	4,16	-	3206	<5	623	5,99	-	-	-	-

28	164	8,39	3,16	-	63,9	<5	72	<5	<10	<5	<5	59,9
29	DA-38	5,19	3,37	-	256	<5	61,9	<5	<10	<5	<5	11
30	498	6,1	3,73	11	420	<5	313	<5	-	-	-	-
Estatísticos	Media	6,59	6,69	31,22	1126,76	15,71	942,54	9,39	83,90	7,39	-	66,69
	DP	1,27	3,62	20,60	2002,38	9,13	1852,72	8,34	111,59	1,61	-	55,26
	Max	8,61	14,53	61,00	9653,00	31,00	8512,00	30,00	283,00	7,39	<5	224,00
	Mín	3,65	3,12	7,00	10,10	6,29	32,80	5,99	15,60	7,39	<2	11,00
	CV	0,19	0,54	0,66	1,78	0,58	1,97	0,89		-	-	-
	Mediana	6,88	5,47	26,00	239,00	13,40	313,00	6,38	52,15	7,39	-	59,90
	Moda	7,03	-	-	-	<5	-	<5	<10	<5	<5	-
N	30	30	9	30	7	27	8	6	1	15	15	

Os valores médios e a mediana foram determinados somente com os valores que se apresentaram sob limite de detecção o método utilizado; n: número de ensaios sob o limite de detecção do método.

Tabela 02 - Correlações estatísticas metais no solo frente metais nos vegetais: Conjunto de matriz de correlações A

			Teor de Pb no solo	Teor de Cd no solo	Teor de Zn no solo	Teor de Pb em vegetais	Teor de Zn em vegetais
Rho de Spearman	Teor de Pb no solo	Coeficiente de correlação	1,000	0,733*	0,767**	0,504*	0,365
		Sig. (bilateral)	.	0,025	0,000	0,024	0,113
		N	20	9	20	20	20
	Teor de Cd no solo	Coeficiente de correlação	0,733*	1,000	0,033	-0,167	-0,142
		Sig. (bilateral)	0,025	.	,932	0,667	0,715
		N	9	9	9	9	9
	Teor de Zn no solo	Coeficiente de correlação	0,767**	0,033	1,000	0,228	0,227
		Sig. (bilateral)	0,000	0,932	.	0,333	0,335
		N	20	9	20	20	20
	Teor de Pb em vegetais	Coeficiente de correlação	0,504*	-0,167	0,228	1,000	0,598**
		Sig. (bilateral)	0,024	0,667	0,333	.	0,005
		N	20	9	20	20	20
	Teor de Zn em vegetais	Coeficiente de correlação	0,365	-0,142	0,227	0,598**	1,000
		Sig. (bilateral)	0,113	0,715	0,335	0,005	.
		N	20	9	20	20	20

*. A correlação é significativa ao nível 0,05 (bilateral); **. A correlação é significativa ao nível 0,01 (bilateral); Os valores das variáveis utilizadas para as correlações estatísticas correspondem a valores em escala de logaritmo natural

Tabela 03 - Correlações estatísticas entre conteúdos dos contaminantes de interesse e características físico-químicas do solo - Conjunto matriz de correlações B

			pH	Índice de plasticidade	Matéria Orgânica	Teor de Pb no solo	Teor de Cd no solo	Teor de Zn no solo	Teor de Pb em vegetais	Teor de Zn em vegetais
Rho de Spearman	Ph	Coefficiente de correlação	1,000	0,300	-0,124	0,352	-0,500	0,362	-0,812*	0,416
		Sig. (bilateral)	.	0,433	0,513	0,056	0,253	0,063	0,050	0,123
		N	30	9	30	30	7	27	6	15
	Índice de plasticidade	Coefficiente de correlação	0,300	1,000	0,933**	0,033	0,500	-0,414	.	0,500
		Sig. (bilateral)	0,433	.	0,000	0,932	0,667	0,355	.	0,667
		N	9	9	9	9	3	7	1	3
	Matéria orgânica	Coefficiente de correlação	-0,124	0,933**	1,000	0,115	0,143	0,197	0,314	0,239
		Sig. (bilateral)	0,513	0,000	.	0,546	0,760	0,326	0,544	0,390
		N	30	9	30	30	7	27	6	15
	Teor de Pb no solo	Coefficiente de correlação	0,352	0,033	0,115	1,000	0,786*	0,896**	0,143	0,263
		Sig. (bilateral)	0,056	0,932	0,546	.	0,036	0,000	0,787	0,344
		N	30	9	30	30	7	27	6	15
	Teor de Cd no solo	Coefficiente de correlação	-0,500	0,500	0,143	0,786*	1,000	-0,036	-0,400	-1,000
		Sig. (bilateral)	0,253	0,667	0,760	0,036	.	0,939	0,600	.
		N	7	3	7	7	7	7	4	2
	Teor de Zn no solo	Coefficiente de correlação	0,362	-0,414	0,197	0,896**	-0,036	1,000	-0,029	0,371
		Sig. (bilateral)	0,063	0,355	0,326	0,000	0,939	.	0,957	0,191
		N	27	7	27	27	7	27	6	14

		pH	Índice de plasticidade	Matéria Orgânica	Teor de Pb no solo	Teor de Cd no solo	Teor de Zn no solo	Teor de Pb em vegetais	Teor de Zn em vegetais
Teor de Pb em vegetais	Coeficiente de correlação	-0,812*		0,314	0,143	-0,400	-0,029	1,000	-0,400
	Sig. (bilateral)	0,050		0,544	0,787	0,600	0,957		0,600
	N	6	1	6	6	4	6	6	4
Teor de Zn em vegetais	Coeficiente de correlação	0,416	0,500	0,239	0,263	-1,000**	0,371	-0,400	1,000
	Sig. (bilateral)	0,123	0,667	0,390	0,344		0,191	0,600	
	N	15	3	15	15	2	14	4	15

*. A correlação é significativa ao nível 0,05 (p); **. A correlação é significativa ao nível 0,01 (bilateral) Sig: nível crítico; n: numero de amostras; Os valores das variáveis utilizadas para as correlações estatísticas correspondem a valores em escala de logaritmo natural

Tabela 04 – Controle do processo de pesagem de amostras de vegetais

Controle do processo de secagem de amostras de frutas e vegetais						
	Peso seco 1	Peso seco 2	Peso seco 3	Peso seco 4	Media	Desvio padrão
Casa 256						
Laranja						
P1	11,5100					
P2	11,2015					
P3	11,1865					
P4	11,1287	9,4692	9,4510	9,7716	9,9551	0,7961
Casa 469						
Aroeira						
P1	10,6334	10,0502	9,9830	9,8192	10,1215	0,3548
P2	10,4261					
P3	10,5335					
P4	10,6539					
IFBA						
Aipim						
P1	10,6201					
P2	10,9467					
P3	10,8458					
P4	10,3696	9,7585	9,7609	9,9084	9,9494	0,2888
Casa 583						
Manga						
P1	10,5716	9,5347	9,5329	9,6594	9,8247	0,5015
P2	10,9756					
P3	10,8381					
P4	11,1282					
Casa 166						
Acerola						
P1	10,0770					
P2	10,8862					
P3	10,6404					
P4	8,2877	7,4165	7,4270	7,5898	7,6803	0,4127
Casa 374						
Aroeira						
P1	10,3440					
P2	10,0915					
P3	10,2568					
P4	10,8652	10,3874	10,2866	10,4739	10,5033	0,2531
Casa 166						
Banana						
P1	3,8580	3,5674	3,5366	3,6132	3,6438	0,1462
Casa 469						
Acerola						
P1	11,8864	11,4530	10,9443	11,2365	11,3801	0,3967

Controle do processo de secagem de amostras de frutas e vegetais						
	Peso seco 1	Peso seco 2	Peso seco 3	Peso seco 4	Media	Desvio padrão
Casa 258						
Capim santo						
P1	10,6285	9,9342	10,0585	10,0497	10,1677	0,3124
P2	11,7405					
P3	10,2932					
P4	10,3309					
Casa 659						
Cidreira						
P1	10,2603	9,9460	9,9585	9,9616	10,0316	0,1526
P2	10,5438					
P3	10,0828					
P4	6,4351					
Casa 465						
Aroeira						
P1	10,0557	9,7802	9,8073	10,0017	9,9112	0,1379
P2	9,9190					
P3	10,1748					
P4	9,7012					
Casa 258						
Goiaba						
P1	10,6147					
P2	10,4407					
P3	10,6128					
P4	10,2528	9,9747	9,9376	10,0544	10,0549	0,1407
Casa 31						
Manga						
P1	10,1094	9,6393	9,5304	9,6169	9,7240	0,2612
P2	10,5357					
P3	10,0449					
P4	10,5008					
Casa 467						
Capim santo						
P1	8,4202	7,9298	7,9362	8,0281	8,0786	0,2321
P2	8,3041					
P3	7,9332					
P4	8,2795					
Casa 492						
Cidreira						
P1	10,7100					
P2	2,7787	2,6780	2,6212	2,6508	2,6822	0,0684

Controle do processo de secagem de amostras de frutas e vegetais						
	Peso seco 1	Peso seco 2	Peso seco 3	Peso seco 4	Media	Desvio padrão
Casa 76						
Cidreira						
P1	10,8879	10,3913	10,2019	10,3032	10,4461	0,3045
P2	10,6001					
Bariri						
Manga						
P1	10,6071	9,6549	9,7417	10,0003	10,0010	0,4299
P2	10,2027					
P3	10,1905					
P4	11,1157					
Casa 127						
Limão						
P1	10,9958	9,7430	9,8687	10,2646	10,2180	0,5641
P2	10,7214					
P3	10,7020					
P4	6,7455					
Casa 127						
Manga						
P1	10,8443	9,8332	9,9477	10,2110	10,2091	0,4521
P2	10,9750					
P3	10,4229					
P4	11,0368					
Casa 352						
Laranja						
P1	10,3883	9,2842	9,4004	9,7209	9,6985	0,4956
P2	10,7943					
P3	10,9571					
P4	9,6413					
Subaé						
Manga						
P1	10,6910	9,8013	9,9142	10,1089	10,1289	0,3957
P2	10,5535					
P3	11,1168					
P4	10,7032					
IFBA 3						
Aipim						
P1	10,4369	9,7358	9,9030	10,1113	10,0468	0,3021
P2	10,9086					
P3	10,9967					
P4	10,6726					
Casa 597						
Acerola						
P1	10,1387	9,2774	9,3546	9,4855	9,5641	0,3926
P2	4,9176					

Controle do processo de secagem de amostras de frutas e vegetais						
	Peso seco 1	Peso seco 2	Peso seco 3	Peso seco 4	Media	Desvio padrão
Casa 493						
Acerola						
P1	15,7559	14,2238	14,3439	14,7676	14,7728	0,6957
Casa 659						
Acerola						
P1	11,9516	10,4432	10,5744	10,8408	10,9525	0,6863
Casa 258						
Aroeira						
P1	10,8338					
P2	11,1239	10,4026	10,6132	10,5627	10,6756	0,3121
P3	10,3876					
P4	11,0029					
Casa 25						
Cidreira						
P1	10,1276	9,5590	9,6098	9,6347	9,7328	0,2651
P2	10,9245					
Casa 661						
Cidreira						
P1	10,8049	10,1150	10,2120	10,1865	10,3296	0,3195
P2	10,7529					
P3	10,2549					
P4	10,4990					
Casa 465						
Capim santo						
P1	11,5119	10,7123	10,9081	10,9484	11,0202	0,3437
Casa 52						
Alumã						
P1	10,4353	9,6239	9,8097	9,9899	9,9647	0,3475
P2	10,6744					
Casa 35						
Manga						
P1	11,2340	10,1503	10,1442	10,2532	10,4454	0,5281
P2	11,5289					
P3	11,1126					
P4	10,7270					
Casa 258						
Laranja						
P1	10,5833	9,4849	9,5093	9,6879	9,8164	0,5192
P2	11,2328					
P3	11,4135					
P4	11,2516					

Controle do processo de secagem de amostras de frutas e vegetais						
	Peso seco 1	Peso seco 2	Peso seco 3	Peso seco 4	Media	Desvio padrão
Casa 465						
Banana						
P1	10,0807	9,4418	9,5093	9,4789	9,6277	0,3033
P2	10,8667					
P3	10,9064					
P4	10,2826					
Casa 511						
Manga						
P1	11,1470	10,3315	10,3543	10,2965	10,5323	0,4105
P2	11,3536					
P3	10,6134					
P4	10,5906					
Casa 585						
Laranja						
P1	10,5392	9,3528	9,4053	9,3721	9,6674	0,5816
P2	10,9668					
P3	10,6565					
P4	11,2790					
Casa 258						
Manga						
P1	10,3240	9,7901	9,7113	9,7345	9,8900	0,2912
P2	10,5326					
P3	10,7913					
P4	10,8541					
Casa 615						
Limão						
P1	11,0662	9,9926	10,6785	10,2354	10,4932	0,4760
P2	10,4020					
P3	11,2697					
P4	10,1725					
Casa 352						
Laranja						
P1	10,3412	9,3225	9,3225	9,4521	9,6096	0,4916
P2	10,8340					
P3	10,5082					
P4	10,9780					
IFBA						
Cana						
P1	10,5663	9,5810	9,6182	9,8512	9,9042	0,4573
P2	10,1891					
P3	11,3036					
P4	11,1779					

Controle do processo de secagem de amostras de frutas e vegetais						
	Peso seco 1	Peso seco 2	Peso seco 3	Peso seco 4	Media	Desvio padrão
Casa 498						
Banana						
P1	10,6002	9,6602	9,4710	9,6521	9,8459	0,5104
P2	10,6150					
P3	10,8913					
P4	10,9680					

Casa 258						
Banana						
P1	10,2745	9,7684	9,8170	9,7514	9,9028	0,2493
P2	10,4048					
P3	10,2468					
P4	10,7849					

Casa 661						
Limão						
P1	10,5074	9,5151	9,5454	9,5123	9,7701	0,4918
P2	10,8178					
P3	10,5395					
P4						

Casa 86						
Alumã						
P1	10,5073	9,8684	9,9250	9,8745	10,0438	0,3100
P2	10,3270					
P3	7,8630					

Casa 33						
Alumã						
P1	12,8180	12,1038	12,0499	12,4523	12,3560	0,3559

Casa 585						
Capim santo						
P1	10,6426	9,8236	9,9103	10,1054	10,1205	0,3675
P2	5,1123					

Beriri						
Capim santo						
P1	10,7763	10,1042	10,1525	10,1641	10,2993	0,3191
P2	9,3961					

Tabela 05 – Controle do processo de pesagem de amostras de solo

Controle do processo de secagem ao ar livre de amostras de solo						
	Peso seco 1	Peso seco 2	Peso seco 3	Peso seco 4	Media	Desvio padrão
Bariri	57,5700	54,9700	54,1800	53,0500	54,9425	1,6634
Casa 52	55,0600	53,1200	52,0900	51,2900	52,8900	1,4108
IFBA 1	42,3600	41,9800	40,6400	41,4800	41,6150	0,6436
Casa 76	55,2900	52,2600	51,3600	50,5400	52,3625	1,7963
Casa 31	48,0800	47,8400	47,6400	47,6100	47,7925	0,1881
IFBA3	61,2200	59,0600	58,2900	57,4900	59,0150	1,3888
Casa 33	72,6600	71,6800	71,4100	71,3200	71,7675	0,5320
Casa 35	79,0700	77,8800	77,5300	77,2100	77,9225	0,7036
Casa 25	70,0900	67,8500	67,0800	66,2200	67,8100	1,4371
Subae	64,4000	64,1500	63,8600	63,7600	64,0425	0,2512
Casa 86	50,3600	49,3900	49,1100	48,8800	49,4350	0,5638
Bariri 2	73,8600	69,2100	68,0800	65,7600	69,2275	2,9496
IFBA	62,9100	62,6900	62,3900	62,2200	62,5525	0,2663

Tabela 06 – Resultados das determinações de Pb para as espécies vegetais da segunda campanha (EAA-grafito)

Espece	Ponto	Código	Leitura (ug/L)	Massa (g)	Concentração (mg/kg)
Branco 1	*	Br1	0,2743	*	*
Branco 2	*	Br2	0,9331	*	*
Manga	511	1_1	17,4197	0,1140	1,53
Manga	511	1_2	23,7938	0,1106	2,15
Aluma	86	2	80,445	0,1223	6,58
Banana	465	3	2,7691	0,1541	0,18
capim santo	Beriberi	4	126,896	0,1035	12,26
Aipim	IFBA	5_1	21,2886	0,1253	16,99
Aipim	IFBA	5_2	31,7555	0,1094	29,03
Aroeira	258	6	15,2771	0,1026	1,49
Cidreira	25	7	43,9563	0,1224	3,59
Laranja	585	8	5,7176	0,1157	0,49
Limão	127	9	38,9039	0,1197	32,50
Aipim	IFBA3	10_1	115,561	0,1044	11,07
Aipim	IFBA3	10_2	119,786	0,1166	10,27
Padrão verificação	*	PV	19,5814	*	*
Manga	583	11	205,642	0,1009	20,38
Acerola	166	12	76,46	0,1050	72,82
capim santo	585	13	260,323	0,1000	26,03
Banana	258	14	2,6457	0,1095	0,24
Acerola	469	15_1	16,4604	0,1050	1,57
Acerola	469	15_2	6,1757	0,1019	0,61
Manga	31	16	51,9962	0,1028	5,06
Laranja	256	17	26,7847	0,1004	2,67
Acerola	597	18	118,173	0,1000	118,17
Aroeira	465	19	138,731	0,1077	12,88
Laranja	166	20_1	118,249	0,0992	119,20
Laranja	166	20_2	115,202	0,0998	115,43
Padrão verificação	*	PV	21,1717	*	*
Branco 3	*	Br3	0,0175	*	*
Branco 4	*	Br4	4,599	*	*
Manga	Subaé	21	227,411	0,1023	22,23
Cidreira	492	22	34,2468	0,1058	32,37
Laranja	258	23	4,7858	0,1013	0,47
Cidreira	661	24	35,4976	0,1648	21,08
Material de referencia	*	MR1	3,5471	0,1096	0,32
Material de referencia	*	MR2	3,7069	0,1177	0,31
Capim santo	258	25_1	103,569	0,1108	93,47
Capim santo	258	25_2	59,515	0,0984	60,48
Padrão verificação	*	PV	20,0178	*	*
Goiaba	258	26	27,176	0,0992	27,40
Cidreira	76	27	18,9747	0,1501	1,26
Manga	127	28	22,9158	0,1051	21,80

Manga	35	29	3,8195	0,1055	0,36
Acerola	659	30_1	29,7216	0,1000	2,97
Acerola	659	30_2	34,6274	0,1176	2,94
Cidreira	659	31	181,612	0,1085	16,74
Limão	661	32	34,2248	0,1418	24,14
Capim santo	467	33	135,315	0,1029	13,15
Aluma	33	34	58,4862	0,1131	51,71
Aroeira	469	35_1	231,215	0,1605	13,29
Aroeira	469	35_2	170,052	0,1644	9,30
Padrão verificação	*	PV	17,7401	*	*
Branco 5	*	Br5	1,8775	*	*
Branco 6	*	Br6	0,8155	*	*
Aluma	52	36	30,8078	0,1241	24,82
Aroeira	374	37	85,9279	0,1009	8,52
Limão	615	38	107,195	0,1542	6,95
Manga	Beriberi	39	207,221	0,1065	19,46
Acerola	493	40_1	233,486	0,1359	16,12
Acerola	493	40_2	27,8501	0,1064	26,17
Laranja	352	41	82,6747	0,1047	78,96
Cana	IFBA	42	16,4203	0,1017	1,61
Padrão verificação	*	PV	17,7883	*	*

APÊNDICE C - Análise descritiva e testes de normalidade das variáveis de estudo

No presente apêndice se apresenta a análise descritiva e os testes de normalidade aplicados nas variáveis de estudo. Cabe destacar que a análise dos parâmetros pH, matéria orgânica e índice de plasticidade são expostos no documento principal.

1. ANÁLISE DESCRITIVA DAS VARIÁVEIS DA MATRIZ DE CORRELAÇÕES A

1.1 MATRIZ DE CORRELAÇÕES A

1.1.1 Concentrações de Pb, Cd e Zn no solo

O conjunto de dados denominado matriz de correlações A, expõe os conteúdos mensurados dos metais Pb, Cd e Zn detectados em vegetais e seus respectivos teores no solo.

O teor de Pb no solo apresentou um valor médio de 951,26 mg/kg, mediana de 340 mg/kg desvio padrão (DP) de 1213,27 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 127,5%. Os valores dos teores do contaminante encontra-se na faixa de 40 mg/kg a 4055 mg/kg (min-max) expondo a ampla dispersão dos teores determinados. O valor médio supera o valor orientador de investigação industrial (900 mg/kg) e a mediana o valor orientador de investigação residencial (300 mg/kg). O grau de dispersão dos dados avaliados é apresentado na Figura 01, gráfico A.

Da mesma forma, foram analisados estatisticamente os teores de Cd encontrados no solo. De um total de 22 ensaios que apresentaram conteúdos mensuráveis do contaminante o valor médio (média) obtido foi de 6,98 mg/kg, mediana de 4,95 mg/kg, desvio padrão (DP) de 6,10 mg/kg e um coeficiente de variação de 87,4%. Com um nível de confiança de 95% o valor médio determinado esta entre 4,27 mg/kg e 9,69 mg/kg. Tanto o valor médio e a mediana não superam o valor orientador de investigação residencial de 8 mg/kg O grau de dispersão dos dados é exposto no gráfico B da Figura 01.

No caso do zinco a análise descritiva expõe um valor médio (média) de 823,77 mg/kg, mediana de 233 mg/kg, desvio padrão (DP) de 1670,53 mg/kg e um coeficiente de variação de 202,7%. O teor médio determinado não supera o valor orientador para investigação residencial de 1000 mg/kg. Na Figura 01, gráfico C pode se apreciar claramente a forma da

distribuição, a mediana (linha horizontal no centro da caixa) se encontra descolada do centro indicando a assimetria positiva da distribuição. Apresenta-se um valor extremo de 8738 mg/kg (*2).

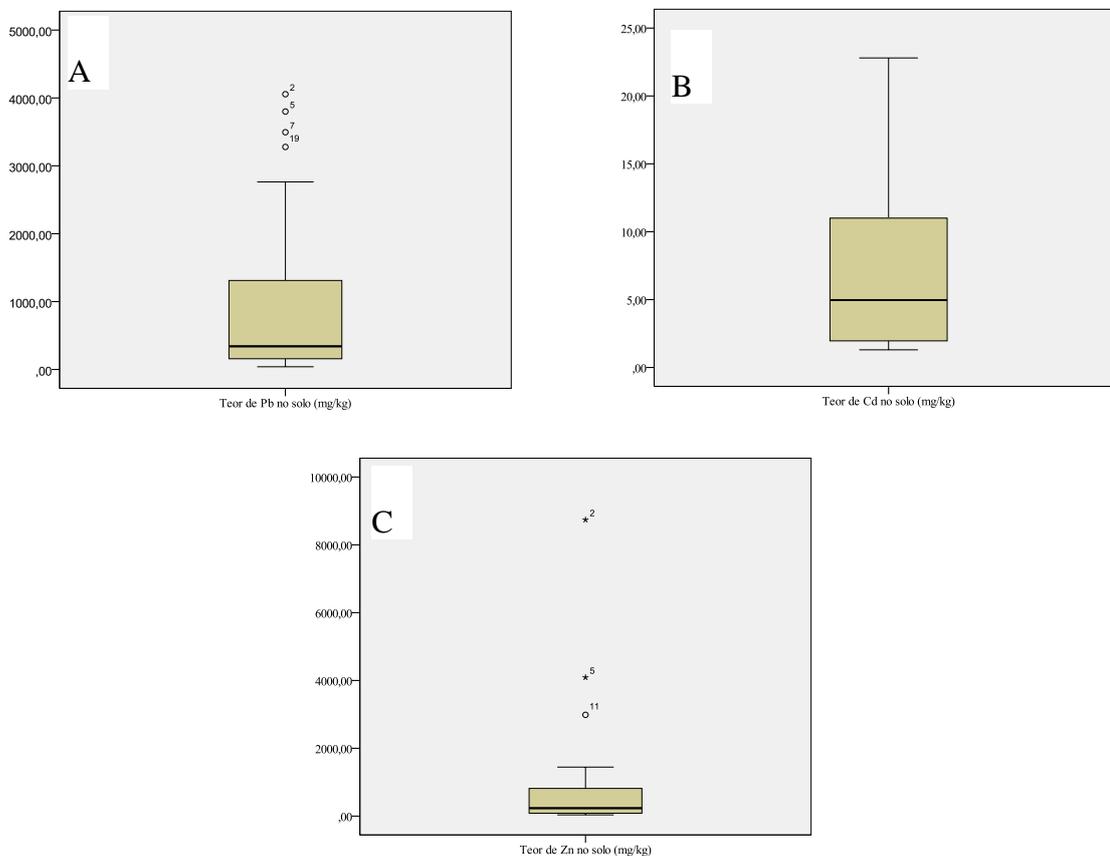


Figura 01 - Diagramas de caixa para os teores de Pb (A), Cd (B) e Zn (C) no solo (mg/kg) – matriz de correlações A

1.1.2 .Concentrações de Pb, Cd e Zn em vegetais

Teores de Pb em vegetais foram analisados estatisticamente em um total de 33 resultados de ensaios (n) realizados para a mensuração do conteúdo do contaminante e pertencentes à matriz A. A análise expõe um valor médio (media) de 52,60 mg/kg, mediana de 18,50 mg/kg, desvio padrão (DP) de 146,10 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 277%. O grau de dispersão dos dados é apresentado na Figura 02, gráfico A. Pode se apreciar que a mediana se encontra deslocada do centro da caixa indicando assimetria positiva na distribuição. Por outro lado, se apresentam dois valores extremos de 820 mg/kg (*10) e 283 mg/kg (*11). Tanto o valor médio como a mediana superam os valores limites recomendados para Pb pela OMS em alimentos vegetais.

Os teores de Cd em vegetais foram analisados estatisticamente em um total de 12 resultados de ensaios (n) realizados para a mensuração do conteúdo do contaminante e pertencentes à matriz A. A análise expõe um valor médio (media) de 2,17 mg/kg, mediana de 0,68 mg/kg, desvio padrão (DP) de 2,89 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 133%. O grau de dispersão dos dados é apresentado na Figura 02, gráfico B.

Da mesma forma, foram analisados os conteúdos de zinco encontrados nos vegetais avaliados. A análise dos dados apresenta um valor médio de 98,4 mg/kg, mediana de 84,2 mg/kg, desvio padrão de 65,6 mg/kg e um coeficiente de variação de 66% em total de 20 ensaios. O grau da dispersão dos dados analisados se apresenta na Figura 02, gráfico B. Pode se apreciar que o 50% dos dados encontra-se entre 47,1 mg/kg e 118 mg/kg. Por outro lado, se apresentam só um valor atípico de 300 mg/kg não considerado como extremo (10).

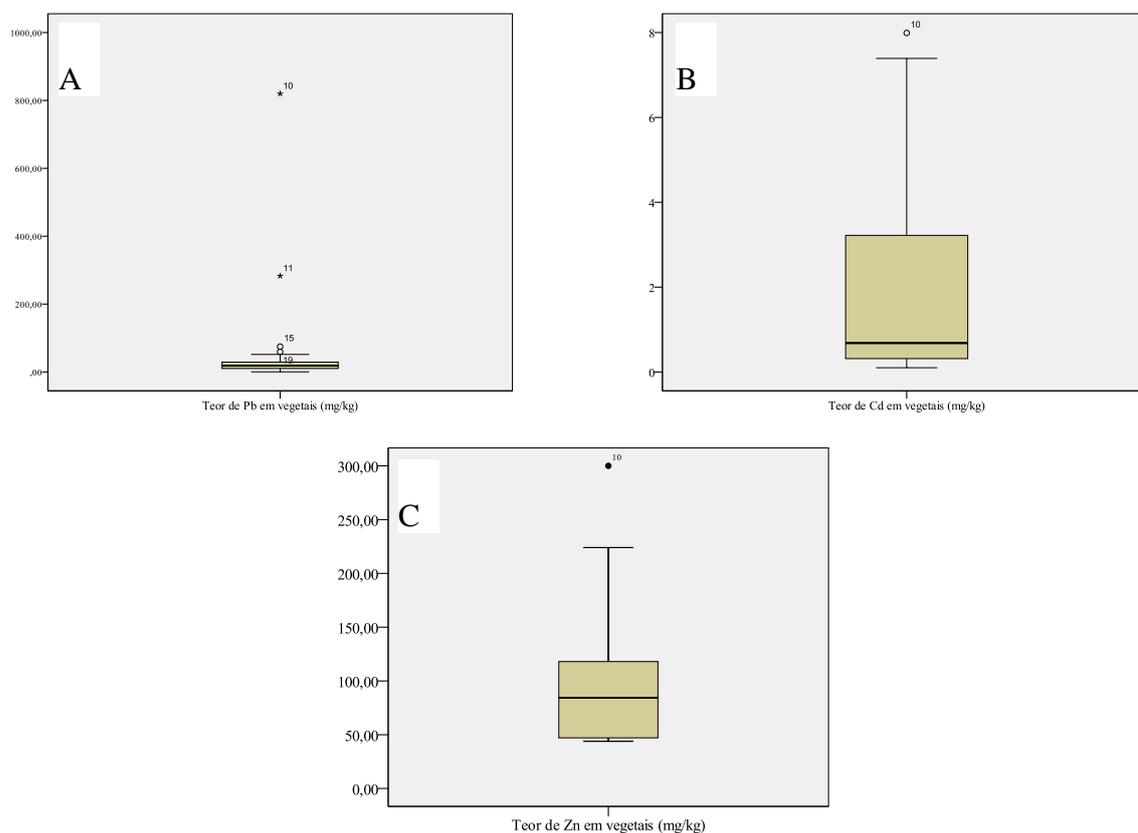


Figura 02 – Diagrama de caixa para do teor de Pb (A), Cd (B) e Zn (C) em vegetais (mg/kg) - matriz de correlações A

1.2 MATRIZ DE CORRELAÇÕES B

1.2.1 Concentrações de Pb, Cd e Zn no solo

O conteúdo de Pb no solo se apresentou na faixa de 10,10 mg/kg a 9653,0 mg/kg (min-max), com um valor médio (media) de 1126,75 mg/kg, desvio padrão (DP) de 2002,38 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 177%. Os resultados correspondem a 30 ensaios realizados em amostras de solo para a determinação da concentração do contaminante de interesse. Na Figura 03, gráfico A pode se observar o grau de dispersão dos dados analisados. A mediana apresentou um valor de 239 mg/kg diferindo de forma considerável em relação ao conteúdo médio (1126,75 mg/kg). Encontra-se deslocada do centro da caixa, apresentando uma assimetria positiva. Da mesma forma, 50% dos dados centrais encontram-se entre 83,5 mg/kg e 945 mg/kg indicando a variabilidade e amplitude da dispersão nos valores determinados.

Com um nível de confiança de 95% o valor médio do teor de Pb no solo encontra-se entre 379,05 mg/kg e 1874,45 mg/kg, mesmo apresentando uma grande dispersão, a maioria dos conteúdos mensurados de Pb no solo encontram-se acima dos valores orientadores recomendados para uso residencial e industrial pela resolução CONAMA 420/2009 para qualidade de solo, além dos valores considerados normais expostos por Kabata-Pendias & Pendias (2001).

Os valores expostos na gráfica como 3;8;14 e 27 se afastam mais de 1,5 vezes da distância que existem entre o primeiro e terceiro quartil (Q_3-Q_1) da distribuição, e os dados 20 e 15 se afastam mais de 3 vezes.

Por outro lado, o conteúdo de cádmio no solo se apresentou na faixa de 6,29 mg/kg a 31mg/kg (min-max), com um valor médio (media) de 15,7 mg/kg, desvio padrão (DP) de 9,12 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 58%. O conteúdo médio excede os valores reportados como normais por Galan & Romero (2008) e os valores orientadores para qualidade de solo da resolução CONAMA 420/2009. Os resultados correspondem a análises de 7 ensaios que apresentaram conteúdos mensuráveis do contaminante de interesse neste conjunto de dados. Cabe destacar que 23 ensaios se apresentaram abaixo de limite de detecção (<5 mg/kg).

Na Figura 03, gráfico B, pode se observar o grau de dispersão dos dados analisados. A mediana com um valor de 13,4 mg/kg encontra-se deslocada do centro da caixa, apresentando

uma assimetria positiva. Com um nível de confiança de 95% a media da distribuição encontra-se entre 7,27 mg/kg e 24,1 mg/kg.

O conteúdo de Zn no solo se apresentou na faixa de 32,80 mg/kg a 8512 mg/kg (min-max), com um valor médio (media) de 942,5 mg/kg, desvio padrão (DP) de 1852,7 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 196%. Os resultados correspondem à análise de 27 ensaios que apresentaram conteúdos mensuráveis do contaminante de interesse.

Na Figura 03, gráfico C, pode se observar o grau de dispersão dos dados analisados. A mediana com um valor de 313 mg/kg encontra-se deslocada do centro da caixa apresentando uma assimetria positiva e difere de forma considerável do valor médio (942,5 mg/kg). Com um nível de confiança de 95% o teor médio da distribuição encontra-se entre 209,6 mg/kg e 1675,4 mg/kg. Pode se observar uma distribuição nos valores similar ao Pb (amplia dispersão e valores extremos). Os valores extremos correspondem a conteúdos que se afastam três desvios padrão do percentil 75.

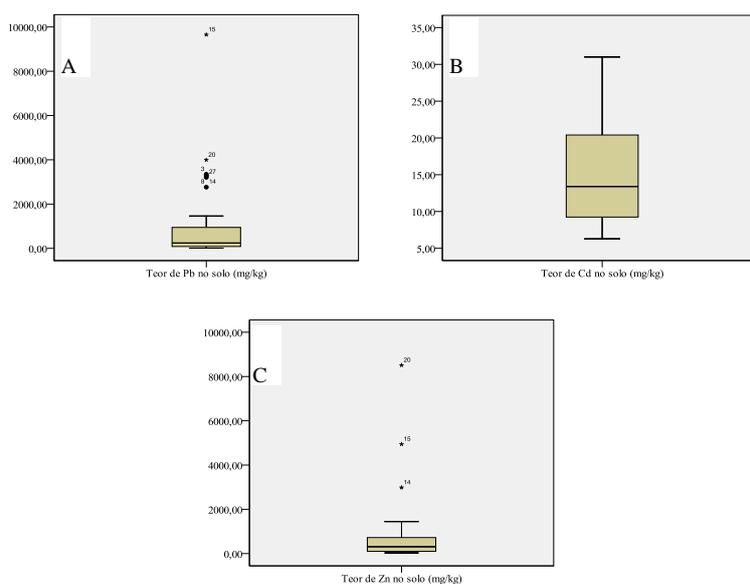


Figura 03 – Diagramas de caixa para os teores de Pb (A), Cd (B) e Zn (C) no solo (mg/kg)-matriz de correlações

B

1.2.2 Concentrações de Pb, Cd e Zn em vegetais

Os teores de Pb mensurados nos vegetais avaliados correspondentes a matriz de correlações B, encontraram-se na faixa de 15,60 mg/kg a 283 mg/kg (min-max). O valor médio (media) determinando foi de 83,9 mg/kg, desvio padrão (DP) de 99,9 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 119%. A análise descritiva foi realizada no total de 6 resultados de ensaios que apresentaram conteúdos mensuráveis do contaminante nesta matriz

de dados. A mediana apresentou um valor 52,1 mg/kg. Os resultados são expostos graficamente na Figura 04, gráfico A.

Para cádmio em vegetais, não foi possível a realização da análise descritiva, devido a que de um total de 21 ensaios, 20 apresentaram - se abaixo do limite de detecção do método (<5 mg/kg).

Os teores de Zn mensurados nos vegetais avaliados apresentaram um valor médio (media) de 66,69 mg/kg, desvio padrão (DP) de 53,9 mg/kg e um coeficiente de variação (CV) de 80%. A análise descritiva foi realizada no total de 15 resultados de ensaios (n) que apresentaram conteúdos mensuráveis de Zn. O valor mínimo determinado correspondeu a 11 mg/kg e o maximo a 224 mg/kg. A mediana apresentou um valor 59,9 mg/kg. O grau de dispersão dos dados para este contaminante são expostos na Figura 04, gráfico B. Pode-se observar um valor extremo (224 mg/kg) e assimetria positiva na distribuição dos dados.

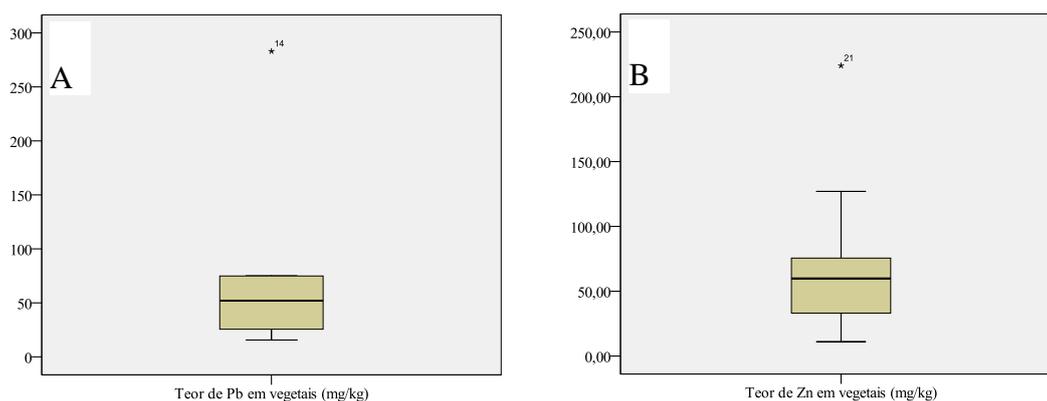


Figura 04 – Diagramas de caixa para os teores de Pb (A) e Zn (B) em vegetais (mg/kg) - matriz de correlações B

2. TESTES DE NORMALIDADE

2.1 CONCENTRAÇÕES DE PB, CD E ZN NO SOLO E VEGETAIS - MATRIZ DE CORRELAÇÕES A

Com o objetivo de conhecer se as variáveis de estudo estão distribuídas de forma normal, foram realizados dois testes de normalidade que se apresentam a continuação. Além disso se apresentam as provas para as variáveis transformadas mediante a função logaritmo natural (ln).

2.1.1 Teor de Pb no solo – matriz de correlações A

Os resultados para o teor de Pb no solo são apresentados na tabela 01 e na Figura 05. Os resultados expõem que os níveis críticos de ambos testes são maiores ao nível de significância de 0,05, indicando que os dados não estão distribuídos de forma normal. Na Figura 05 (gráfico A) pode se observar que os dados não estão distribuídos arredor da linha diagonal.

Ao não apresentar uma distribuição normal, os teores de Pb no solo foram transformados através da função logaritmo natural. Os resultados são apresentados na Tabela 01 e na Figura 05 gráfico B.

Os níveis críticos de ambos os testes se apresentam com valores acima do nível de significância (0,05), com valores de 0,200 e 0,051, indicando que o novo conjunto de dados se encontra distribuído de forma normal.

Tabela 01 - Teste de normalidade para: Teor de Pb no solo e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Pb solo (mg/kg)	0,257	33	0,000	0,735	33	0,000
Ln teor de Pb no solo (mg/kg)	0,082	33	0,200*	0,957	33	0,214

a. Corrección de la significación de Lilliefors*. Este es un límite inferior de la significación verdadera

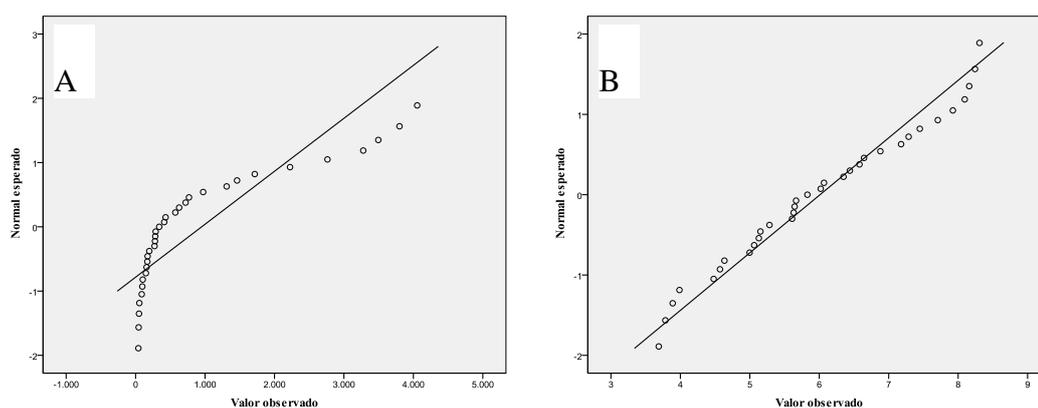


Figura 05 - Gráfica Q-Q normal para: Teor de Pb no solo (A) e seu respectivo Ln do Teor de Pb no solo (B)

2.1.2 Teor de Cd no solo – matriz de correlações A

Os teores de Cd no solo da matriz A foram submetidos aos testes de normalidade Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk, os resultados das provas são expostos na Tabela 02. Os níveis críticos de ambos os testes (0,019 e 0,03) indicam que os dados analisados não apresentam uma distribuição normal sendo menores em relação ao nível de significância de

0,05. Ao não apresentar uma distribuição normal, os teores de Cd no solo foram transformados através da função logaritmo natural. Os resultados são apresentados na Tabela 02 e na Figura 06 gráfico B.

Tabela 02 - Testes de normalidade para teor de Cd no solo

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Cd no solo (mg/kg)	0,213	22	0,019	0,848	22	0,003
Ln do Teor de Cd no solo (mg/kg)	0,130	22	0,200*	0,932	22	0,136

a. Correção da significação de Lilliefors; *. Este es un límite inferior de la significación verdadera.

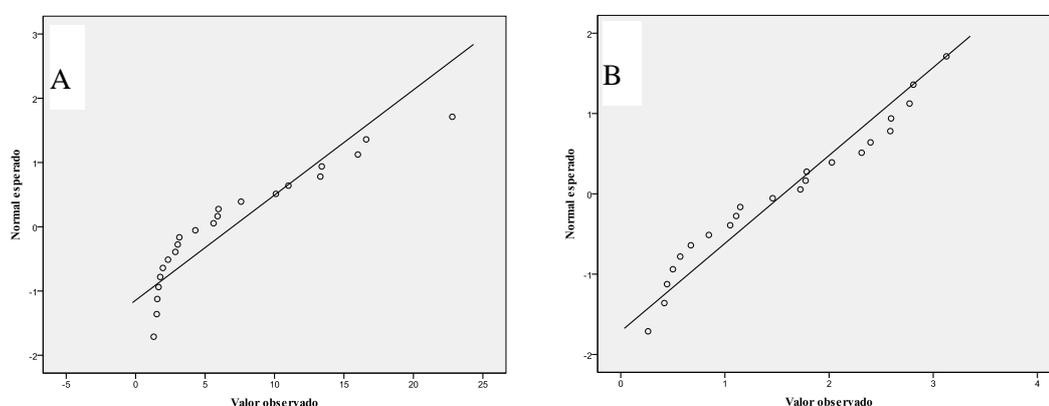


Figura 06: Gráfica Q-Q normal para: Teor de Cd no solo (A) e seu respectivo Ln do Teor de Cd no solo (B)

2.1.3 Teor de Zn no solo – matriz de correlações A

Os dados sobre os conteúdos de Zn no solo foram submetidos a os testes de normalidade apresentados na Tabela 03. Os resultados indicam que a distribuição dos dados não é normal expondo níveis críticos de 0,00 para ambos os testes, valores menores ao nível de significância de 0,05. A forma da distribuição dos dados é confirmada na Figura 07, gráfico A.

Tabela 03 - Teste de normalidade para teor de Zn no solo e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Zn no solo (mg/kg)	0,319	33	0,000	0,491	33	0,000
Ln teor de Zn no solo (mg/kg)	0,138	33	0,116*	0,937	33	0,055

a. Correção da significação de Lilliefors

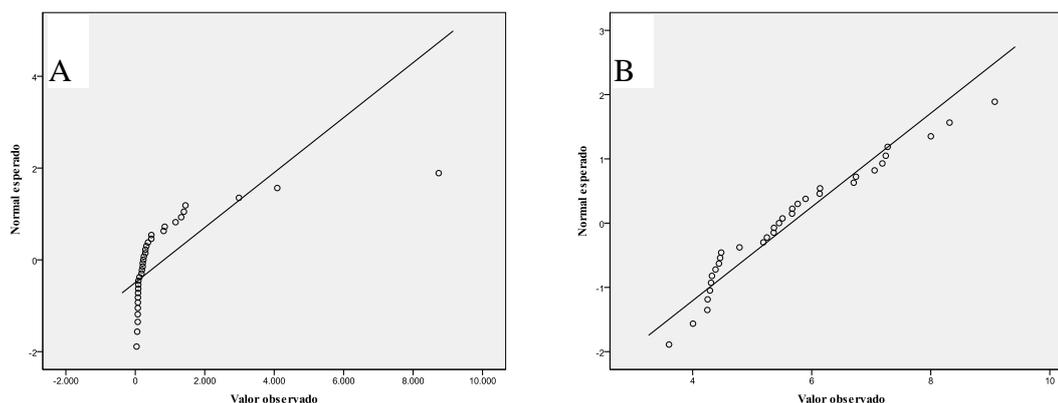


Figura 07 - Gráfico Q-Q normal para: Teor de Zn no solo (A) e seu respectivo Ln do Teor de Zn no solo (B)

Ao não apresentar uma distribuição normal os teores de Zn no solo foram transformados através da função logaritmo natural. Os resultados dos testes de normalidade indicam que o novo conjunto de dados apresenta uma distribuição normal. Os níveis críticos de ambas as provas (0,116 e 0,055) se apresentam maiores ao nível de significância de 0,05. A nova distribuição é apresentada e confirmada na Figura 07 (gráfico B) dados distribuídos arredor da linha diagonal.

2.1.4 Teor de Pb em vegetais – matriz de correlações A

Os resultados dos ensaios sobre conteúdos de Pb em vegetais foram analisados através de dois testes de normalidade. Os resultados da análise se apresentam na Tabela 04.

Tabela 04 - Testes de normalidade para Teor de Pb em vegetais e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Pb em vegetais (mg/kg)	0,390	33	0,000	0,326	33	0,000
Ln do Teor de Pb em vegetais (mg/kg)	0,154	33	0,046	0,936	33	0,051

a. Correção da significação de Lilliefors

Os níveis críticos de ambas as provas de normalidade são menores ao nível de significância de 0,05, além disso, Figura 08 (gráfico A) expõe a dispersão dos dados, indicando claramente que estes não apresentam uma distribuição normal.

Mesmo realizando a transformação através da função logaritmo natural o novo conjunto de dados não apresentou uma distribuição normal. Os níveis críticos de ambas as provas são menores ao nível de significância de 0,05. Na Figura 08 (gráfico B) se confirma esta condição.

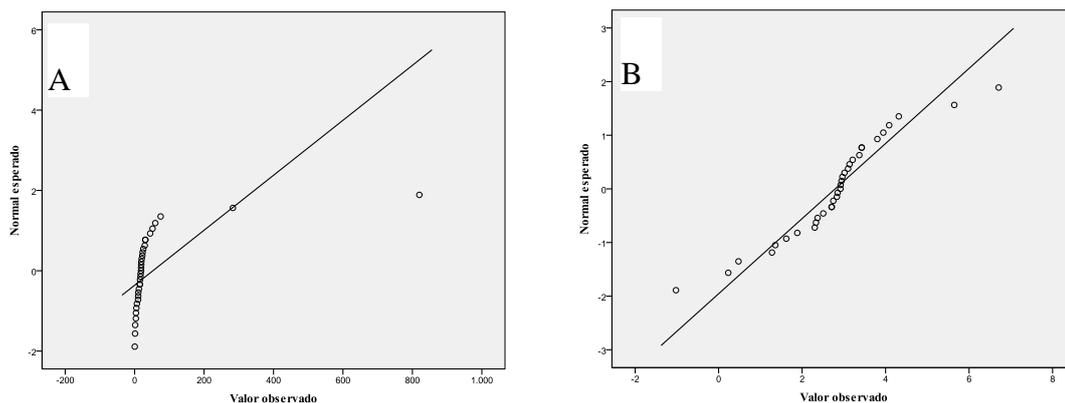


Figura 08 - Gráfica Q-Q normal para :Teor de Pb em vegetais (A) e seu respectivo Ln do Teor de Pb em vegetais (B)

2.1.4 Teor de Cd em vegetais – matriz de correlações A

Os conteúdos de Cd em vegetais foram testados para comprovar a distribuição normal dos dados. Os resultados dos testes se apresentam na Tabela 05.

Tabela 05 - Testes de normalidade para Teor de Cd em vegetais e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Cd em vegetais (mg/kg)	0,342	12	0,000	0,703	12	0,001
Ln teor do Teor de Cd em vegetais (mg/kg)	0,138	12	0,200*	0,943	12	0,542

a. Correção da significação de Lilliefors

Os níveis críticos (Sig) de ambas as provas são menores ao nível de significância de 0,05 indicando que o conjunto de dados não apresenta uma distribuição normal. O resultado é confirmado na Figura 09, gráfico A.

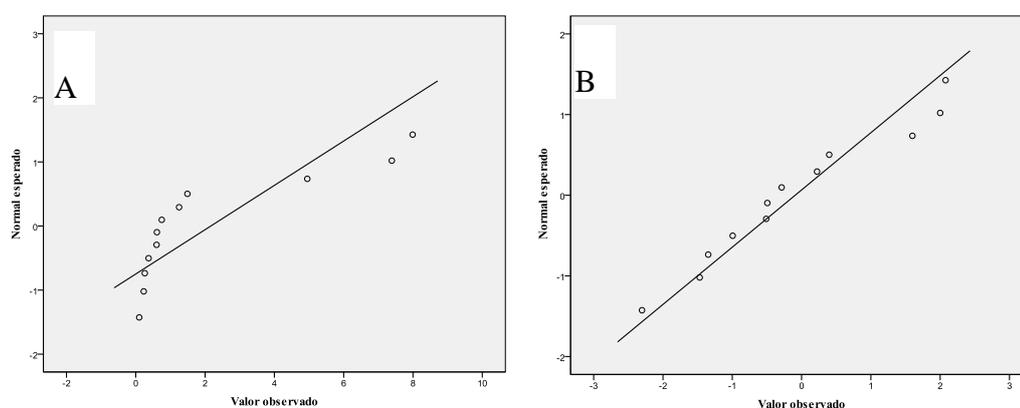


Figura 09 - Gráfica Q-Q normal para :Teor de Cd em vegetais (A) e seu respectivo Ln do Teor de Cd em vegetais (B)

2.1.5 Teor de Zn em vegetais – matriz de correlações A

Os conteúdos de Zn em vegetais foram testados para comprovar a distribuição normal dos dados. Os resultados dos testes se apresentam na Tabela 06. Os níveis críticos (Sig) de ambas as provas são menores ao nível de significância de 0,05 indicando que o conjunto de dados não apresenta uma distribuição normal. O resultado é confirmado na Figura 10, gráfico A.

Tabela 06 - Testes de normalidade para Teor de Zn em vegetais e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Zn em vegetais (mg/kg)	0,203	20	0,030	0,785	20	0,001
Ln teor de Zn em vegetais	0,135	20	0,200*	0,922	20	0,107

a. Correção da significação de Lilliefors

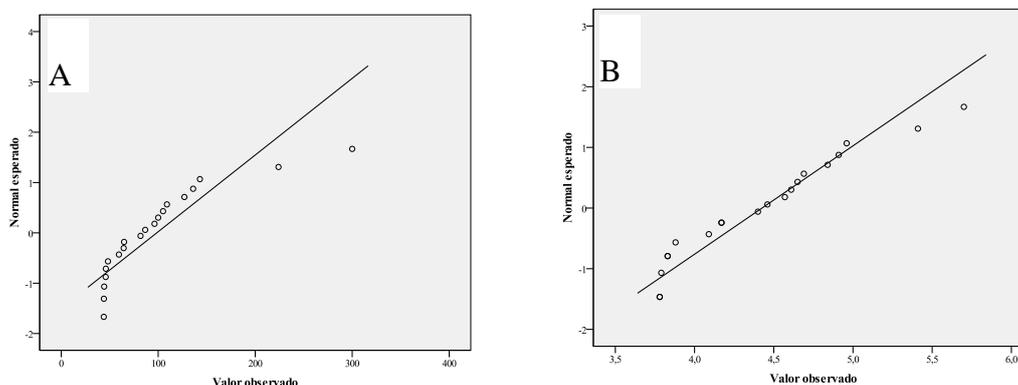


Figura 10: Gráfica Q-Q normal para: Teor de Zn em vegetais (A) e Ln do teor de Zn em vegetais (B)

Ao não apresentar uma distribuição normal os dados foram transformados através da função logaritmo natural. Os resultados são apresentados na Tabela 06. Os níveis críticos (Sig) indicam que a nova distribuição dos dados é normal (gráfico B).

2.2 CARACTERÍSTICAS FISCO QUÍMICAS DO SOLO – MATRIZ DE CORRELAÇÕES

B

2.2.1 Potencial de hidrogênio (Ph)

Os resultados obtidos nos testes de normalidade apresentados na Tabela 07 expõem os estatísticos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk com seus respectivos níveis críticos (sig.). Os níveis críticos de ambos os estatísticos indicam valores maiores ao nível de significância estabelecido de 0,05 o que permite concluir que os dados mensurados de pH no solo pertencem a uma distribuição normal. Além dos estatísticos se apresenta a Figura 11, gráfica Q-Q normal para pH com o objetivo de comprovar a forma da distribuição.

Tabela07 - Teste de normalidade para pH

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
pH	0,113	30	0,200*	0,961	30	0,337

a. Correção da significação de Lilliefors; *. Este es un límite inferior de la significación verdadera

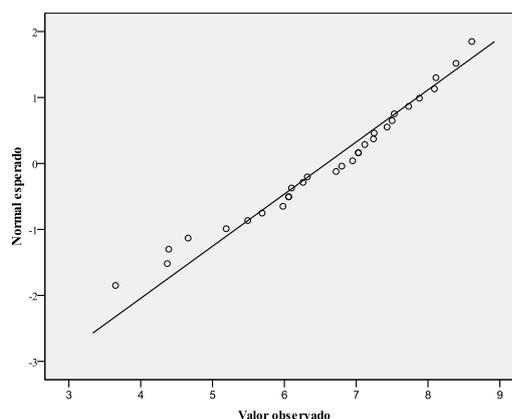


Figura 11- Gráfica Q-Q normal para pH

Na Figura 10 pode se observar que os dados se aprestam entorno da linha diagonal expondo uma distribuição normal.

2.2.2 Matéria orgânica

Para comprovar se os dados mensurados de matéria orgânica pertencem a uma distribuição normal foram aplicados dois testes de normalidade. Os resultados são apresentados na Tabela 08.

Tabela 08 - Testes de normalidade para matéria orgânica (MO) e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Materia orgánica (%)	0,180	30	0,014	0,838	30	0,000
Ln da materia orgánica	0,132	30	0,190	0,912	30	0,017

a. Correção da significação de Lilliefors

Na Tabela 08 os estatísticos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk com seus respectivos níveis críticos (*sig.*) indicam que os dados não apresentam uma distribuição normal (níveis críticos menores a 0,05). Da mesma forma, é apresentada a Figura 11 com o objetivo de comprovar e expor a forma da distribuição.

Na Figura 12, gráfico A, pode se apreciar claramente o desvio da normalidade dos dados, estes não se encontram distribuídos entorno da linha diagonal.

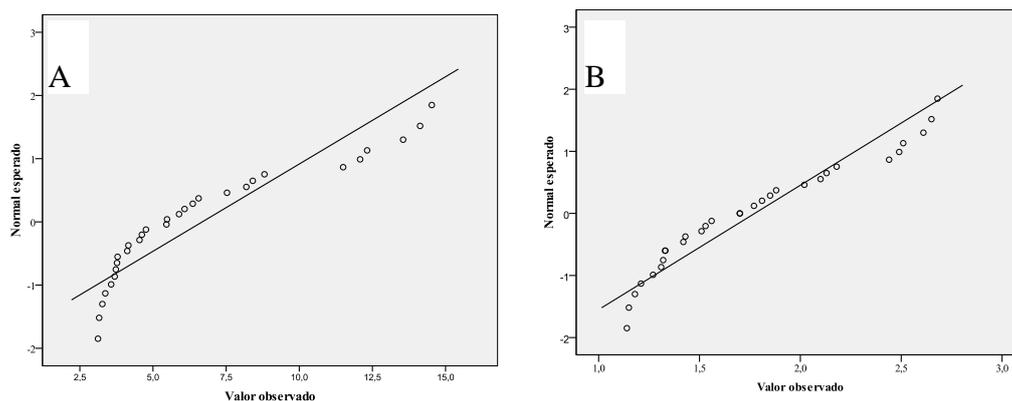


Figura 12 - Gráfico Q-Q normal: para matéria orgânica (A) e seu respectivo Ln da matéria orgânica (B)

Ao não apresentar uma distribuição normal, os dados foram transformados através da função de logaritmo natural sendo aplicando novamente o teste de normalidade. A prova de normalidade (Tabela 08) com os estatísticos de Kolmogorov-Smimov e Shapiro-Wilk apresentaram diferenças nos níveis críticos o primeiro estatístico confirma a distribuição normal dos dados e o segundo expõe o contrario, porém em função do primeiro estatístico e a gráfica da Figura 12 a distribuição pode ser considerada normal.

2.2.3 Índice de plasticidade

Para o índice de plasticidade, os testes expostos na Tabela 09 indicam que a distribuição dos dados apresentam uma distribuição normal, ambos os níveis críticos são maiores a 0,05. A forma da distribuição é comprovada na Figura 13, podendo-se observar os dados entorno da linha diagonal.

Tabela 09 - Testes de normalidade para o parâmetro índice de plasticidade (IP)

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatístico	gl	Sig.	Estatístico	gl	Sig.
Índice de plasticidade	0,170	9	0,200*	0,913	9	0,339

a. Correção da significação de Lilliefors; *. Este es un límite inferior de la significación verdadera

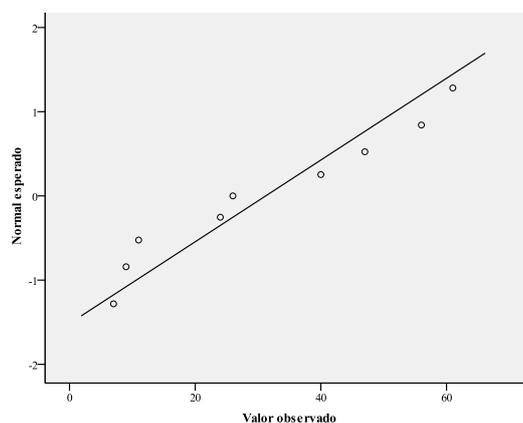


Figura 13 - Gráfica Q-Q normal para índice de plasticidade (IP)

2.2.4 Teor de Pb no solo - matriz correlações B

Para o teor de Pb no solo, os dois estatísticos permitem afirmar que os dados de teor de Pb no solo mensurados não apresentam a uma distribuição normal.

Tabela 10 - Teste de normalidade para teor de Pb no solo e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatístico	gl	Sig.	Estatístico	gl	Sig.
Teor de Pb no solo (mg/kg)	0,303	30	0,000	0,589	30	0,000
Ln teor de Pb no solo (mg/kg)	0,089	30	0,200*	0,973	30	0,632

a. Correção da significação de Lilliefors

O gráfico normal Q-Q (gráfico A) confirma que os dados não se encontram distribuídos de forma normal a não apresentar-se entorno da linha diagonal. Os dados foram transformados através da função logaritmo natural. Os resultados da transformação são expostos na Figura 14, gráfico B..

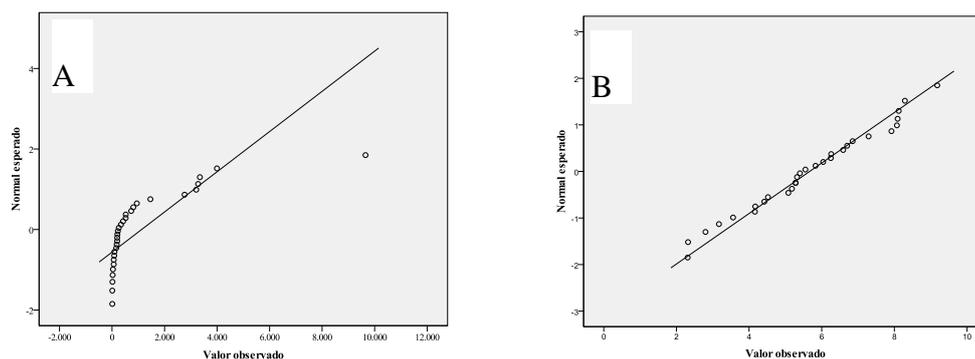


Figura 14 - Gráfica Q-Q normal: para teor de Pb no solo (A) e Ln do Teor de Pb no solo (B)

2.2.5 Teor de Cd no solo - matriz correlações B

Na Tabela 11 se apresentam os estatísticos que permitem comprovar a hipótese de normalidade dos conteúdos mensurados do teor de Cd no solo. Além disso, se expõem a Figura 15.

Tabela 11 - Testes de normalidade teor de Cd no solo

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	Gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Cd no solo (mg/kg)	0,202	7	0,200*	0,911	7	0,401

a. Correção da significação de Lilliefors; * Este es un límite inferior de la significación verdadera

Os estatísticos de Kalmogorov-Sirnov e Shapiro-Wilk indicam que os dados analisados apresentam uma distribuição normal, o nível crítico de ambos os são maiores a

0,05. Mesmo apresentando uma distribuição normal os dados foram transformados através da função logaritmo natural

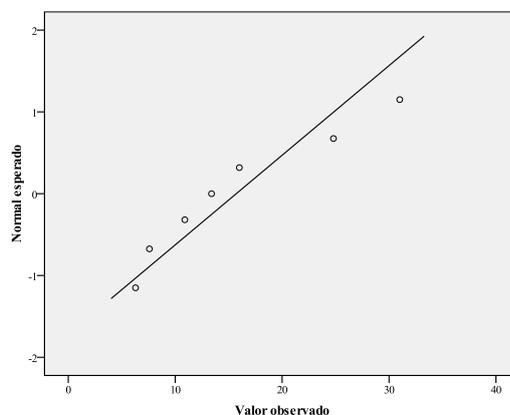


Figura 15 - Gráfica Q-Q normal do teor de Cd no solo (mg/kg)

2.2.6 Teor de Zn no solo –matriz de correlações B

Apresentam-se os resultados dos testes de normalidade para o teor de Zn no solo, estes indicam que os dados não apresentam uma distribuição normal, os níveis críticos de ambos os testes se apresentam menores ao nível de significação de 0,05.

Tabela 12 - Testes de normalidade do Teor de Zn no solo e seu respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Zn no solo (mg/kg)	0,312	27	0,000	0,524	27	0,000
Ln teor de Zn no solo (mg/kg)	0,110	27	0,200*	0,954	27	0,268

a. Corrección de la significación de Lilliefors

Os dados de Zn no solo foram transformados mediante a função logaritmo natural. Os resultados dos testes de normalidade são apresentados na Tabela 12 e na Figura 16, gráfico A e B.

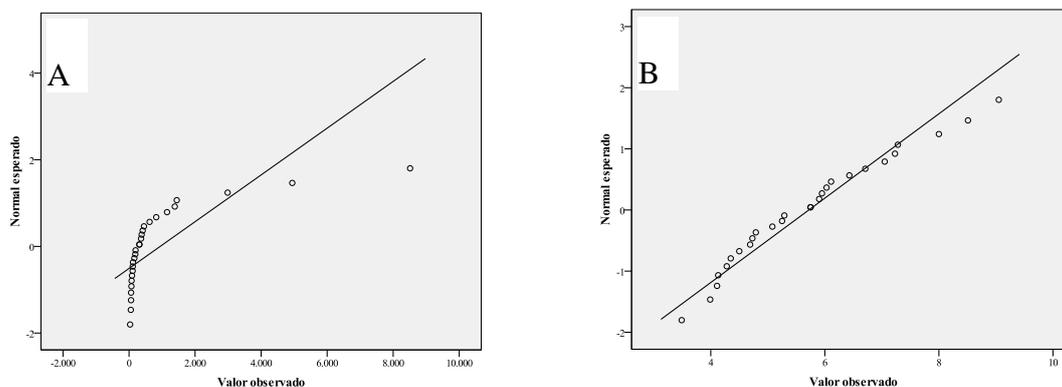


Figura 16 - Gráfica Q-Q normal para : teor de Zn no solo (A) e Ln do Teor de Zn no solo (B)

2.2.7 Teor de Pb em vegetais – matriz de correlações B

Na Tabela 13 se apresentam os resultados dos testes de normalidade realizados para o teor de Pb nos vegetais.

Tabela 13 - Testes de normalidade para teor de Pb em vegetais e sue respectivo logaritmo natural

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Pb em vegetais (mg/kg)	0,369	6	0,010	0,701	6	0,006
Ln do teor de Pb em vegetais	0,199	6	0,200*	0,960	6	0,823

a. Correção da significação de Lilliefors

Pode se apreciar que os dados não estão distribuídos de forma normal, os nível críticos para ambos os testes são menores ao nível de significação de 0,05. Na Figura 17, gráfico A pode se comprovar também a forma da distribuição.

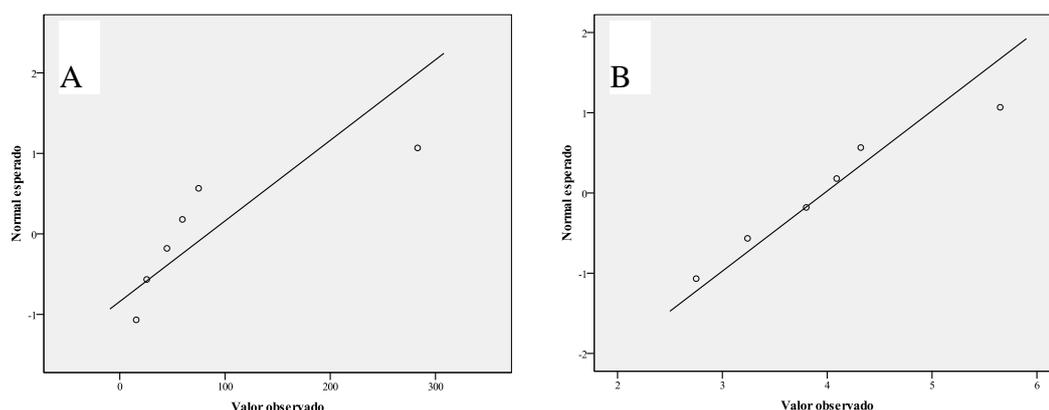


Figura 17 - Gráfica Q-Q normal para: Teor de Pb em vegetais (A) e Ln do Teor de Pb em vegetais (B)

Ao não apresentar uma distribuição normal, os dados foram transformados através da função logaritmo natural. Os resultados da transformação são expostos na Tabela 13 e na Figura 17, gráfico B.

2.2.8 Teor de Zn em vegetais – matriz de correlações B

Os dados do teor de Zn em vegetais foram submetidos aos testes de normalidade de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Teste de normalidade para o teor de Zn em vegetais

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Teor de Zn em vegetais (mg/kg)	0,232	15	0,029	0,817	15	0,006
Ln de Zn em vegetais(mg/kg)	0,115	15	0,200*	0,992	15	1,000

a. Corrección de la significación de Lilliefors

Os níveis críticos para ambos os testes são menores ao nível de significância (0,05), desta forma os dados analisados não apresentam uma distribuição normal, resultado que é exposto na Figura 18 (gráfico A).

Os conteúdos de Zn avaliados foram transformados através da função logaritmo natural. Os resultados dos testes de normalidade indicam que o novo conjunto de dados da variável teor de Zn estão distribuídos de forma normal ao apresentar níveis críticos de ambos os estatísticos são maiores ao nível de significância de 0,05. Além da Tabela 14, os resultados são expostos na Figura 18, gráfico B.

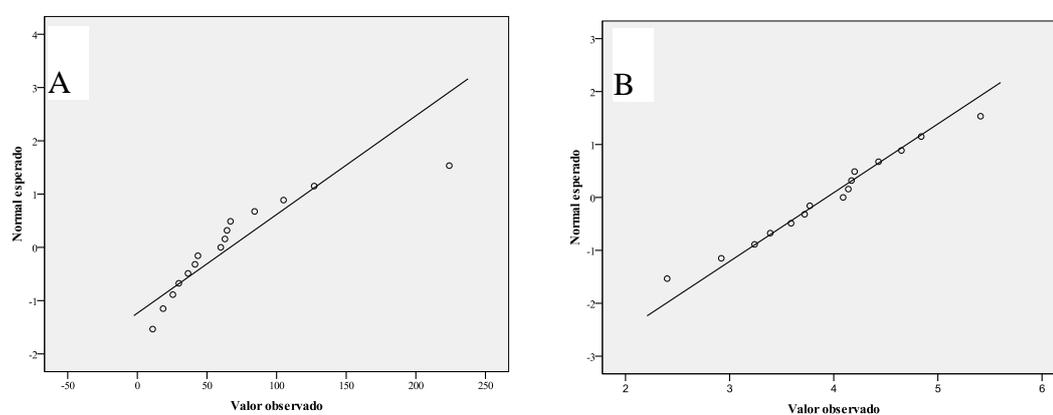


Figura 18 - Gráfica Q-Q normal para; Teor do Zn em vegetais (A) e Ln do Teor de Zn em vegetais

APÊNDICE D - Protocolo para a determinação de metais pesados chumbo e cádmio Espectrometria de Absorção Atômica

1 INTRODUÇÃO

O presente documento tem como objetivo descrever o processo desenvolvido para a determinação dos metais pesados chumbo e cádmio em espécies vegetais e solo mediante as técnicas de espectrometria de absorção atômica por forno de grafito (EAA-grafito) e espectrofotometria de absorção atômica por chama (EAA-chama) respectivamente. Se apresentam as etapas de preparo e acondicionamento de amostras, método analítico, instrumental e equipamentos, além dos reagentes utilizados.

2 PREPARO E ACONDICIONAMENTO DE AMOSTRAS

Os processos de preparo e acondicionamento de amostras de vegetais foi subdividido em quatro subprocesso a saber, (1)lavagem, (2) secagem, (3) moagem e peneiramento e (4) armazenamento. O processo desenvolvido é aprofundado nos seguintes itens.

Já no solo o processo foi subdividido em (1)secagem do material, (2) separação de material estranho e pedras, (3) peneiramento, (4) trituração, (5) quartamento, (6) moagem e peneiramento e (7) armazenamento. As atividades desenvolvidas são aprofundadas nos seguintes itens.

2.1 SECAGEM E CONTROLE DE AMOSTRAS

2.1.1 Vegetais

As amostras de vegetais foram secadas durante 16 horas até alcançar peso constante em estufa, verificou-se o peso mediante uma subamostra de controle. Os resultados do controle realizado são apresentados no Apêndice B – Tabelas. As amostras da espécies vegetais avaliadas foram separadas em 4 porções de 10 gramas de cada sempre quando fosse possível em função da quantidade de material disponível.



Figura 01: Armazenamento e secagem de amostras

2.1.2 Solo

As amostras de solo foram secadas durante 16 horas ao ar livre até alcançar peso constante, verificou-se o peso mediante o controle de uma subamostra (Os resultados do controle realizado são apresentados no Apêndice B – Tabelas.). Posteriormente foi realizada a separação de elementos estranhos e pedras de tamanho maior a 2 mm. Logo desta etapa realizou-se a trituração do material maior a 2 mm e posteriormente peneiramento do mesmo (10 *mesh*), continuando com o quarteamento e seleção de uma porção representativa do material. O material resultante foi submetido a etapa de moagem e posterior peneiramento a 80 *mesh*. O material foi armazenado em sacos plásticos devidamente etiquetados.



Figura 02: Secagem de amostras de solo peneiramento e controle de peso

2.2 DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAIS

Para descontaminar os materiais utilizados para o acondicionamento e preparo de amostras de vegetais primeiramente ser realizou lavagem utilizando uma solução a 5% de EXTRAN (detergente industrial). Posteriormente os mesmos foram lavados com água deionizada e deixados por 24 horas em solução de ácido nítrico (HNO_3) 10%. Finalmente os materiais foram retirados da solução de HNO_3 e lavados com água Mili-Q



Figura 03: Descontaminação de materiais (1) solução de HNO_3 10%; (2) Equipamento para gerar água Mili-Q

3. MÉTODO A – DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS ATRAVÉS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR FORNO DE GRAFITO

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA DE VEGETAIS PARA ANÁLISE

O preparo das amostras de vegetais foi realizado mediante uma primeira etapa de lavagem das amostras com água deionizada, secagem mediante estufa a uma temperatura de 65°C até peso constante, incluindo uma etapa de controle do peso (pesagem), posteriormente a moagem das amostras mediante gral pistilo (utilizando nitrogênio líquido) de 40 gramas de material seco (amostra representativa anteriormente homogenizada) até um tamanho de partícula passando pela peneira 80 *mesh*. Por ultimo, peneiramento e obtenção de 10 gramas de material peneirado. O material produzido foi armazenado em recipientes anteriormente descontaminados e devidamente identificados.

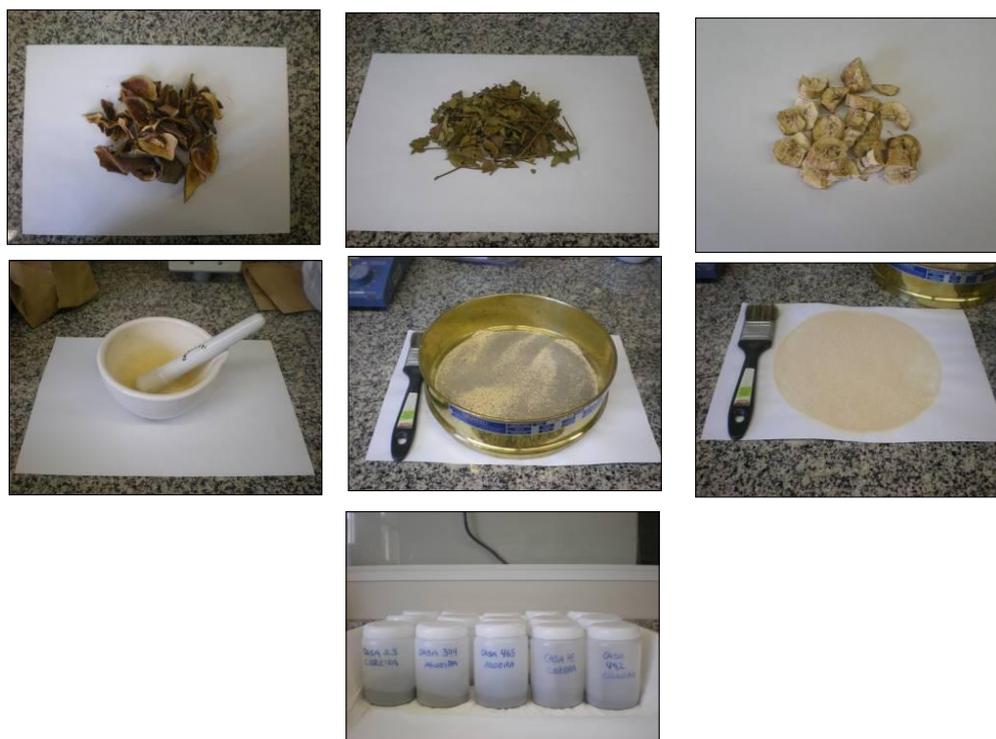


Figura 04: material vegetal seco; moagem e peneiramento; armazenamento de material

3.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR FORNO DE GRAFITO (EAA-GRAFITO)

A espectrometria de absorção atômica electrotermica dispersam-se alíquotas em um tubo de grafito. Mediante um incremento paulatino da temperatura, se produzem os processos

de secagem, decomposição térmica da matriz e dissociação térmica dos átomos livres. O sinal produzido teria a forma de pico agudo e altura proporcional à concentração do metal de interesse na solução.

3.2.1 Reagentes

Acido nítrico (HNO_3) 65% Merck, densidade 1.39 g/cm₃

Água desionizada ultrapura Mili-Q.

Água regia (HNO_3 e HCL)

3.2.2 Instrumental

Grau pistilo; peneira com abertura de 0,150 mm; dessecador, tubos digestores; placa aquecedora; balão volumétrico de 100 mL, entre outros materiais habituais de laboratório.

3.2.3 Preparo de soluções padrões

É um balão volumétrico 100 mL para padrão:

Solução padrão Pb: 1000 ug/kg e solução padrão Cd: 1000 ug/kg

3.2.4 Preparo de solução estoque padrão

Solução estoque padrão de Pb: 2,0 ug/ml

Diluir 200 uL da solução padrão (1000 ug/ml) para 100 ml de solução HNO_3 20%

Solução estoque padrão de Cd: 1,0 ug/ml

Diluir 100 uL da solução padrão para 100 mL de solução HNO_3 20%

3.2.5 Preparo da solução de uso no equipamento

Solução de Pb: 20,0 ug/L

Diluir 500 uL da solução estoque (2,0 mg/mL) para 50 mL de solução HNO_3 20%

Solução de Cd: 1,0 ug/L

Diluir 50 uL da solução estoque (1,0 ug/mL) para 50 mL de solução HNO_3 20%

3.2.6 Curva de calibração para EAA-grafito

Foram ajustados os parâmetros do equipamento e alinhado o atomizador electrotermico de acordo as instruções do fabricante. Utilizou-se correção de fundo. O instrumental foi levado a zero e estabeleceu-se a linha base. Verificou-se a estabilidade da linha base e

também a ausência de interferências espectrais no sistema atomizador colocando em funcionamento o programa de preaquecimento do atomizador de grafito. Recomenda-se repetir a operação até alcançar a estabilidade da linha base.

Foi realizada a curva de calibração do método para Pb com as três soluções 10,0 ug/L; 20 ug/L e 30 ug/L.

3.2.7 Procedimento

Pesou-se aproximadamente 0,1 gramas de material com uma precisão de 0,001 gramas, colocar o material em tubos digestores, adicionar 2 mL ácido nítrico (HNO_3) e deixar em capela por 24 horas. Posteriormente aquecer a solução a 100°C mediante bloco digestor durante 1 hora. Logo, repetir o procedimento com tampa semiaberta durante 30 minutos, finalizando o processo aquecendo novamente por uma hora há mais a uma temperatura de 140°C . Foram preparadas duplicatas do material a mensurar cada 5 amostras para obter um controle de qualidade da determinação.

A amostra digerida foi diluída para 10 mL com água desionizada e posteriormente colocada nos coletores de 2 mL para amostrador automático. Cabe destacar que as amostras que se apresentaram muito concentradas foram diluídas 10 vezes com água desionizada.



Figura 05: Digestão de amostras vegetais

3.2.8 Determinação dos metais mediante EAA-grafito (vegetais)

Foi injetado, utilizando amostrador automático um volume de 2 mL, atomizando a solução branca, as soluções de calibração e as soluções para análise. O equipamento foi programado para injetar três vezes cada solução de análise. O valor de concentração considerado correspondeu ao valor médio das leituras realizadas. As leituras das amostras foram realizadas mediante o programa SPECTRAA 220Z (software do equipamento).

Para calcular a concentração do metal nos vegetais avaliados foi utilizada a seguinte equação:

$$C = L \cdot V / m$$

onde:

C: concentração de metal expressada em microgramas por gramas de material seco (ug/g)

L: Leitura do equipamento em microgramas por litro (ug/L)

m: massa do material digerido em gramas (g)



Figura 06: Equipamento EAA-grafito

3.3 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (EAA-CHAMA)

3.3.1 Procedimento

Pesou-se aproximadamente 0,1 gramas de material com uma precisão de 0,001 gramas, colocou-se a amostra em tubos digestores. Preparou-se uma solução de água regia (HNO_3 e HCL) e adicionou-se um volume de 2 mL nas amostras. Deixou-se em capela por 24 horas. Posteriormente os tubos digestores com o material foi colocado a 100°C no bloco digestor durante 1 hora. Logo, repetiu-se o procedimento com tampa semiaberta durante 30 minutos, finalizando o processo novamente por uma hora há mais a uma temperatura de 140°C . Foram preparadas duplicatas do material a mensurar cada 5 amostras para obter um controle de qualidade da determinação dos metais.