



CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR Cu, Cr, Pb E Zn NO ENTORNO DO PORTO DE PARANAGUÁ, PARANÁ.

DOI: 10.19177/rgsa.v8e12019265-289

Danilo Martins¹

Luiz Everson Da Silva²

Wanderlei do Amaral³

RESUMO

Neste artigo apresentamos os resultados de um estudo acerca da concentração, pseudo total, de elementos traço Cu, Cr, Pb e Zn, no solo, em diferentes pontos da área portuária do Porto de Dom Pedro II, em Paranaguá - Brasil, destacando-se o potencial de contaminação que os residentes locais estão sujeitos à exposição. Os locais de amostragem foram definidos com base nas diferenças entre as dinâmicas locais, a influência da micro bacia do Canal das Marés e o processo de ocupação do espaço. Após tratamento físico, as amostras foram submetidas à digestão ácida com HNO₃ e HCl concentrados e H₂O₂ à 30% v/v, de acordo com a metodologia US.EPA 3050b. Após esse procedimento, os analitos foram lidos em equipamento de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama Varian. Para medição do pH, utilizou-se CaCl₂ à 0,01M, na relação solo/solução 1:2,5. Com base nos limites de concentração de elementos traço no solo estabelecidos na Resolução N^o 420/09 do CONAMA e pela Decisão de Diretoria N^o 045/14 da CETESB, e, em comparação com a unidade de Testemunha, observou-se que, em determinadas épocas do ano, houve a variação da concentração dos elementos estudados mas, de uma forma geral, pode-se dizer que os blocos analisados apresentam altas concentrações dos elementos Cu, Cr, Pb e Zn. Conclui-se que há um passivo de contaminação e este estudo, serve como parâmetro indicador para novas pesquisas sobre os níveis de contaminação em decorrência da atividade portuária.

Palavras Chave: Elementos traço. Contaminação. Solo. Porto. Paranaguá.

¹ Tecnólogo em Agroecologia, Especialista em Educação Ambiental, Mestre em Desenvolvimento Territorial Sustentável. Universidade Federal do Paraná. E-mail: danilo.m.1@hotmail.com

² Bacharel em Química 9Universidade Regional de Blumenau -FURB), mestrado em Química pela mesma Universidade (2003), Doutorado com bolsa do DAAD na Technische Universität Darmstadt na Alemanha (2005-2006) / Universidade Federal de Santa Catarina. É Professor na UFPr. E-mail: luiz_everson@yahoo.de

³ Bacharel em Ciências Biológicas pela Faculdade de Ciências Biológica e da Saúde Dr. Bezerra de Menezes (1999) especialização em Ecoturismo pelo IBPEX (2000), especialização em Fitoterapia pelo CPGEX das FIES (2010) e mestrado em Agronomia (Produção Vegetal) pela Universidade Federal do Paraná (2006), Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Paraná (2015), Pós-doutor em Ciências Ambientais pelo Programa de pós-graduação em Desenvolvimento Territorial Sustentável da UFPR (2015 a 2017). E- mail: wdoamaral@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, destaca-se no cenário mundial como um dos maiores países exportadores de produtos agrícolas e minerais, contudo, para a movimentação nacional de cargas, faz-se necessário transporte, principalmente, por meio ferroviário e terrestre. No caso das rodovias, o fluxo exacerbado de veículos promove perdas significativas durante o transporte e, dessa forma, os municípios que estão entre o campo e as regiões portuárias, enfrentam a situação de descaso e falta de apoio com relação aos processos de gestão do espaço e, conseqüentemente, baixa eficiência nas ações de mitigação.

As perdas, visualmente, podem ser caracterizadas como resíduos de diferentes composições e origens, assim, necessita de investigação específica para determinar seu potencial de aproveitamento e/ou de poluição. Somente no caso da soja, de acordo com Neto e Costabile (2011), calcula-se que a perda anual alcance R\$ 6,6 bilhões. Para milho, os autores estimam um prejuízo de R\$ 1,4 bilhão.

Dimensionar o dano ambiental resultante da contaminação de áreas com resíduos sólidos é um dos mais tormentosos problemas designados à responsabilização civil por danos ambientais. Isso porque os impactos afetam o ecossistema como um todo, partindo-se da visão sistêmica de meio ambiente, que abrange não apenas os recursos naturais, artificiais e culturais, mas todas as demais condições e influências que regem e abrigam a vida em todas as suas formas. Assim, para eliminar ou reduzir os impactos ambientais decorrentes de contaminações, é fundamental que haja o reconhecimento da possível poluição e avaliar os riscos ao homem e ao meio ambiente, e, finalmente, o controle da situação, através de medidas de remediação e monitoramento destes contaminantes e, quanto mais cedo forem tomadas as devidas providências, maiores as chances de recuperação da área.

2 VALORES DE PREVENÇÃO

Poucos são os Estados brasileiros em que há uma determinação para os valores de referência de qualidade de solo e água. A Decisão normativa **da Diretoria Nº 045/2014**, de 20 de fevereiro de 2014, da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), aprova Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas

apenas para o Estado de São Paulo, além disso, em seu art. 3º, aplica Valores de Intervenção (VI) e de Prevenção (VP) para as substâncias (CETESB, 2014). Já o Conselho Nacional do Meio Ambiente, (CONAMA), em sua **RESOLUÇÃO Nº 420**, de 28 de Dezembro de 2009, dispõe critérios e valores orientadores para a qualidade do solo em relação à presença de substâncias químicas e, também, estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, prevenindo a contaminação do solo, do subsolo e das águas subterrâneas, as quais são bens públicos e reservas estratégicas para o abastecimento e desenvolvimento ambientalmente sustentável (BRASIL, 2009).

3 DINÂMICA NO SOLO E NA ÁGUA

Desde a formação do planeta, todos os elementos metálicos estão presentes no ambiente. Porém, quanto à origem, os metais pesados ou elementos traço presente no solo, podem ser classificados como litogênicos e antropogênicos. (CAMARGO et. al., 2009; PIRES, 2004). Os processos antropogênicos redistribuem os conteúdos naturais de elementos traço nos solos e promovem o enriquecimento dos mesmos na biosfera de forma indireta. Concentrações elevadas nos solos podem interferir no ambiente, alterando a produtividade, biodiversidade, a sustentabilidade dos ecossistemas e ocasionar riscos aos seres vivos. Assim, o potencial de dano desses elementos se agrava à medida que são absorvidos pelas plantas e, quando a quantidade excede a capacidade de retenção do solo, assim, se tornam facilmente lixiviáveis e, conseqüentemente, levados às águas superficiais e subterrâneas. (KUMMER et al., 2011).

Segundo Fadigas et. al. (2002), a ocorrência de metais pesados depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. Ainda, segundo os autores, a relação do solo com o material de origem é bastante evidente quando o primeiro é formado “*in situ*” sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados.

Segundo Pelozato et. al. (2011), como quase toda a superfície da terra já sofreu ação antrópica, o mais apropriado seria usar o termo *background* (concentração de base), definido como a concentração encontrada em um tempo particular durante um

estudo ou programa de monitoramento, diretamente relacionada à interação do material de origem e o grau de intemperismo. Sendo fundamental o conhecimento dos valores das concentrações de base é fundamental para estabelecer do valor máximo permitido de um determinado elemento-traço para os solos de uma região.

Dentre as variáveis, o pH é o principal agente que afeta a mobilidade dos elementos traço no solo, ou na absorção das plantas. Ele pode agir diretamente na precipitação e solubilização de compostos metálicos e na modificação dos equilíbrios químicos das reações com os elementos. (SCOLMEISTER, 1999, p. 4). Para Teixeira (2008, p. 40) o pH é o principal causador de mudanças na composição da solução do solo.

Boa parte dos solos da região litorânea são arenosos devido ao predomínio de sedimentos marinhos. A Planície Litorânea, segundo Bigarella (1946), possui grande potencial de perda de elementos traço por lixiviação, pois, solos constituídos por sedimentos já estão, naturalmente, menores. Isso justifica o fato de que, se observada a presença no solo, indica sinal de poluição pois, não podem vir de um material de origem diferente.

Os solos que se encontram nas zonas de clima quente e com altas taxas de precipitação pluviométrica, são em sua maioria, de acordo com Meuer et. al. (2012) ácidos, ou seja, com pH menor que 5, mesmo que os materiais de origem não tenham reação ácida em contato com a água. Ainda segundo os autores, a adição de fertilizantes no solo também podem ocasionar a redução do pH.

A presença de elementos traço e outras substâncias tóxicas são atribuídas às dinâmicas naturais, como o intemperismo das rochas, carreamento de solos, e aos processos artificiais, os quais se relacionam aos resíduos das atividades decorrentes da industrialização e da queima de combustíveis fósseis (CAMPOS, 2001). Além desses, o autor considera que a contaminação por elementos traço ocorre por fontes difusas, como as originadas pela deposição dos elementos em suspensão na atmosfera, deposição sólida e lixiviação do solo, particularmente em áreas agrícolas, e fontes pontuais caracterizadas principalmente pelas emissões de efluente industriais, esgotos domésticos, depósito de lixo e despejos de mineração.

4 CARACTERIZAÇÃO DA PLANÍCIE LITORÂNEA

A Planície Litorânea do Paraná se identifica como uma paisagem heterogênea, onde se desenvolveram entre outros Espodossolos Humilúvicos em sedimentos eólico-marinhos; e Gleissolos e Organossolos em sedimentos continentais, todos em cotas geralmente inferiores a 50 metros. Em função da posição dos pontos de coleta, de acordo com o mapa de solos da MINEROPAR (2015), os blocos de coleta localizam-se na área referente aos solos tipo Espodossolo, dessa forma, são classificados como solos, em geral, com alta acidez, com textura predominantemente arenosa, com variação entre profundos até muito profundos e, conseqüentemente, a drenagem é muito variável, por isso, entre as principais limitações desse solo estão relacionadas à sua textura arenosa, baixa fertilidade e pode causar transtornos na infiltração de água (TROEH; THOMPSON, 2007).

Para Giasson (2012), como solos arenosos retém cerca de 5 a 10% de seu volume, em água, a água que percola verticalmente no perfil do solo (lixívia) nutrientes e outros íons que se encontram dissolvidos na solução do solo. Pode também, levar poluentes como metais pesados para a profundidade do solo, contaminando o lençol freático.

Nesses solos, há tendência de que os teores de elementos traço serem inferiores em relação às outras classes, em função de duas principais variáveis, material de origem e da capacidade de troca de cátions (CTC).

5 METODOLOGIA

Para a delimitação dos pontos foi utilizado o GPS Garmin® Etrex 10, no sistema de projeção Universal Transversa de Marcator (UTM). Foram coletadas 48 amostras, abrangendo quatro blocos e quatro pontos em cada bloco. Em cada ponto foram coletadas quatro amostras simples nas camadas de 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 20 cm de profundidade, formando três amostras compostas (Tabela 1).

2015. Ambas épocas em que há fluxo intenso de veículos tanto de descarga da safra de verão e inverno, respectivamente, e retorno de cargas com fertilizante, contudo, o verão é a estação com maior volume de chuvas.

A análise estatística foi realizada com o emprego do software ASSISTAT versão 7.7 beta (SILVA, F., 2011). As médias das concentrações de elementos foram comparadas através do teste de Tukey, com valores significativos ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$), significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$) e não significativo ($p \geq .05$). O delineamento considerado foi inteiramente casualizados, onde foram realizadas correlações entre os teores dos elementos traço entre os pontos de coleta e os perfis do solo, gráficos e tabelas foram gerados para proporcionar melhor visualização dos resultados no Excel.

6 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE SOLO

Após a coleta do solo, o material foi colocado para secar em bandejas de papelão ao ar livre, por quinze dias e, ainda no laboratório, as amostras de solo foram submetidas à tamisação em peneira de malha de dois milímetros, de forma a se obter a terra fina seca ao ar (TFSA) (EMBRAPA, 1997). Para o estudo, foram analisados os níveis dos metais Cu, Cr, Pb e Zn, pois baseiam-se nos parâmetros de potencial de toxicidade aos seres vivos. (BRASIL, 2009; OGA, 2003). Os atributos físicos e químicos foram determinados de acordo com os procedimentos descritos por EMBRAPA (1997): pH em CaCl_2 à 0,01M, na relação solo/solução 1:2,5. As amostras dos solos, em triplicata, foram submetidas ao ataque ácido para dissolução dos componentes minerais seguindo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América METHOD 3050B. (US.EPA, 2007; PELOZATO et al., 2011).

Foi utilizada a metodologia US.EPA 3050b descrita por (US.EPA, 2007). Para tanto, foram seguidos os seguintes procedimentos. Elementos ligados em estruturas de silicato não são, normalmente, dissolvidos por este procedimento, assim como, não são, geralmente, móveis no ambiente. Após a pesagem de aproximadamente 1g de TFSA em balança analítica, marca/modelo Marte AY220 5 dígitos, amostras de solo foram transferidas para o tubo de digestão e submetidas à digestão ácido-peróxido, com os Ácidos Nítrico (HNO_3), concentrado com 68% v/v de pureza e Clorídrico (HCl) concentrado, com 65% v/v de pureza ambos da marca VETEC®. Além destes, foi

utilizado Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) à 30% v/v da marca ASHER® na concentração de 30% v/v, todos em forno de bloco digestor, SOLAB® mod. SL – 25/40, conforme os procedimentos descritos no método US.EPA 3050b. O material foi filtrado com filtro de papel equivalente ao Whatman No. 41, passado para balão volumétrico aferido e, posteriormente, foram avolumados para 100 ml com água ultrapura (Milli-Q).

7 DOS RESULTADOS

- pH

As amostras apresentaram pH entre 3,60 e 7,15 na primeira coleta e 3,84 e 5,59, na segunda (Tabela 2), condição que aumenta a solubilização e mobilidade da maior parte dos elementos traço nos solos.

Tabela 2 - Caracterização do potencial de pH, em CaCl₂ 0,01 M, do solo da área de entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015* (TEIXEIRA, 2016).

| | | pH | |
|---------------|---------------|------------|-------------------|
| | | Coleta 1 | Coleta 2 |
| LOCAIS | RESIDENCIAL | 7,15a | 5,59 ^a |
| | INTERMEDIÁRIO | 6,50b | 5,35 ^a |
| | INDUSTRIAL | 7,01a | 5,28 ^a |
| | TESTEMUNHA | 3,60c | 3,84b |
| PROFUNDIDADES | 0-5 cm | 6,17a | 4,96 ^a |
| | 5-10 cm | 6,03a | 5,02 ^a |
| | 10-20 cm | 6,08a | 5,06 ^a |
| | | CV% = 5.88 | CV% = 8.83 |

* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey à 1%: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas.

Fonte: Autores, 2016.

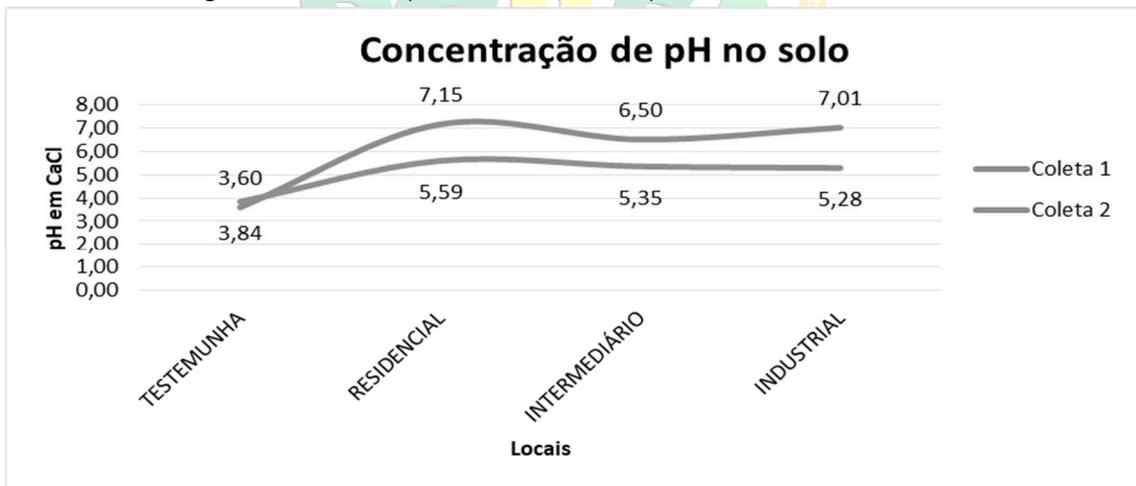
Se observou diferença entre as médias do pH das coletas, pois a primeira coleta foi durante estação chuvosa no litoral, fator este que, estatisticamente, não influenciou, a medição nos horizontes. Estatisticamente, na primeira coleta, apresentou os mesmos resultados do pH para os Blocos Residencial e Industrial, e diferença entre os demais blocos. Já, na segunda coleta, houve uma alteração nesse cenário em função da época de coleta, onde, ocorreu igualdade estatística entre os Blocos Residencial, Intermediário e Industrial. Em ambos os casos, não foi aplicado o teste de comparação de médias de interação por que a estatística do teste (*F*) não foi

significativo.

Esse parâmetro físico-químico dos solos, aparentemente, foram mais afetados pela localização do ponto de coleta, como os menores valores encontrados na Testemunha, local onde ocorre a predominância de mata fechada, isso se dá em função da influência da matéria orgânica na formação de cargas negativas nos solos.

Além disso, outro fator que altera de forma significativa na variação dos resultados é a possibilidade de alagamento de algumas áreas na estação chuvosa, corroborando com Sousa et. al. (2012), onde pH é alterado em função de alagamentos e assim, em solos ácidos, há decréscimo nos primeiros dias de alagamento, diminuindo à um valor mínimo e em seguida sobe para estabilizar-se em 6,5 e 7. Aquele fato ocorre pelo acúmulo de CO₂ e este, pelas reações de oxirredução com o processo de consumo do Hidrogênio. A Figura 2, apresenta o gráfico que representa o potencial do pH nos pontos em função do local de coleta.

Figura 2 – Gráfico com as medições do pH no solo em função do local no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015 (TEIXEIRA, 2016).



Fonte: Autores, 2016.

Nela, é possível observar uma leve alteração nos resultados obtidos para o pH do solo entre as duas coletas. Nos Blocos Residencial e Industrial, houve a diminuição do pH do solo na transição da primeira para a segunda coleta, fato este influenciado pela interação com a água no solo, como já abordado anteriormente. Nota-se que, na Testemunha, que apresentou pH ácido em torno de 3,6 e 3,8, pois a Matéria Orgânica influencia na agregação, consistência, capacidade de retenção de água no solo e capacidade de tamponamento, o que estabiliza os valores de pH.

8 ELEMENTOS ESSENCIAIS

8.1 Concentração de Zinco (Zn)

Em relação à concentração do elemento Zn no solo, pode ser observado na Tabela 3 na primeira coleta, houve correlação significativa à 1% nas médias de interação entre blocos e profundidades.

Tabela 3 - Concentração de Zinco (mg/kg) nas amostras, Paranaguá, Pr, 2015*.
(TEIXEIRA, 2016).

| | | Profundidades | | |
|----------|---------------------|---------------|-----------|----------|
| Bloco | | 0-5 cm | 5-10 cm | 10-20 cm |
| COLETA 1 | Bloco Residencial | 55,89 cA | 27,19 Cb | 21,09 cB |
| | Bloco Intermediário | 196,57 aA | 105,54 Ab | 71,88 aC |
| | Bloco Industrial | 82,38 bA | 54,69 bB | 46,98 bB |
| | Testemunha | 9,35 dA | 7,44 Da | 9,56 cA |
| | | CV% = 14.03 | | |
| COLETA 2 | Bloco Residencial | 51,47 cA | 40,47 cB | 22,97 cC |
| | Bloco Intermediário | 149,15 aA | 116,45 aB | 65,47 aC |
| | Bloco Industrial | 88,70 bA | 53,50 bB | 31,15 bC |
| | Testemunha | 7,18 dA | 6,38 dA | 7,46 dA |
| | | CV% = 9.93 | | |

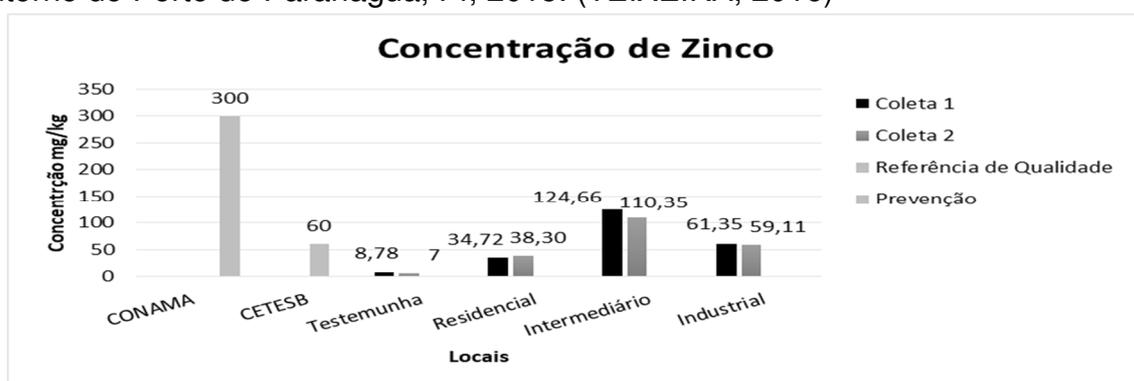
*As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade.
Fonte: Autores, 2016.

Estatisticamente, vemos uma escala decrescente na concentração durante os perfis. As maiores concentrações foram encontradas nas camadas superiores 0-5 cm em todos os blocos, com exceção da Testemunha, onde o elemento se distribuiu por igual em todas as camadas. Ainda, é possível observar que as maiores concentrações foram no Bloco Intermediário, 196,57 mg/kg de solo no perfil de 0-5 cm, 105,54 mg/kg, 5-10 e 71,88 mg/kg de solo no perfil de 10-20 cm, seguido do Industrial e do Residencial. Isso se dá em função das características das dinâmicas de cada bloco, como a presença constante de automóveis, veículos pesados, do transporte público, trens, contêineres e entre outros, nas regiões. São áreas de grande fluxo de veículos além da presença da maior parte das empresas da região portuária, como é o caso do Bloco Industrial.

Se observa, na segunda coleta, uma leve alteração do cenário anterior, pois, mantiveram-se as diminuições nas concentrações de Zn em função do perfil do solo,

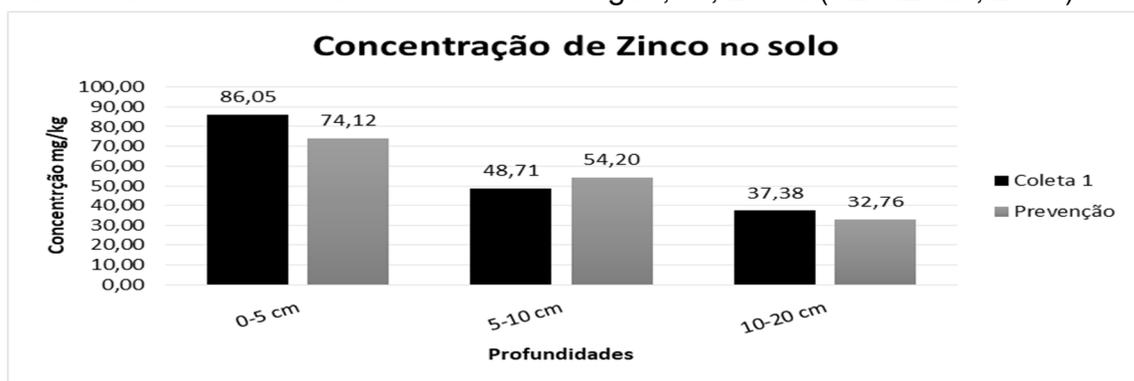
no Bloco Residencial, na profundidade de 5-10 cm o valor da concentração do elemento quase dobrou, passando de 27,19 mg/kg para 40,47 mg/kg no solo indicando que houve a movimentação no perfil, pois, o elemento tem maior mobilidade no solo, conforme (TEIXEIRA, 2008). O Bloco Intermediário permanece apresentando os maiores níveis, em função da dinâmica e, diferentemente da primeira coleta, tanto neste quanto no Bloco Industrial, apresenta correlação positiva entre a camada de 0-10 cm, onde teve a maior capacidade de retenção, mesmo a durante a estação chuvosa. Assim, as Figuras 3 e 4 demonstram os níveis de concentração do elemento Zn no solo.

Figura 3 - Gráfico da concentração de Zinco, (mg/kg) no solo em função do local no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015. (TEIXEIRA, 2016)



Fonte: Autores, 2016.

Figura 4 – Gráfico da concentração de Zinco, (mg/kg) no solo em função da profundidade no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015. (TEIXEIRA, 2016)



Fonte: Autores, 2016.

A concentração mais expressiva pode ser encontrada no Bloco Intermediário, em função da dinâmica local e, como pode ser observado, os níveis alcançaram 124,66 mg/kg, um nível, ambientalmente, preocupante. Conforme PIRES (2004, p. 15), onde determina que a concentração de Zn no solo, em função do

material de origem, varia de 1 a 315 mg/kg, entretanto, considera que o limite tolerável para um solo ser considerado contaminado com Zn é de 50 mg/kg. Além disso, estes valores estão acima, também dos Valores de Referência de Qualidade (VQR) e Prevenção (VP) propostos por CETESB, 60 e 80 mg/kg, respectivamente podemos considerar que esses valores são exorbitantes, porém, se comparados com a resolução do CONAMA, está próximo de 50% do valor. Assim como o Ni, o Zn forma cátions que podem ser adsorvidos pela permuta de outros cátions, além disso, está sujeito à lixiviação gradual.

Quando o pH do solo é elevado (próximo ou acima da neutralidade), o Zn é mais adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de Fe, de Al e de Mn. KUMMER (2011, p. 2011) e apresentam baixa solubilidade (TROEH; THOMPSON, 2007, p.235). Os níveis do elemento Zn podem, ao longo do tempo, estabelecer valores superiores aos níveis de concentração padrão, determinados para o estado, pois de acordo com TEIXEIRA (2008), os níveis aceitáveis de Zn variam entre 5,4 e 194 mg/kg, valor este que, estatisticamente, foi superado pelo Bloco Intermediário na primeira coleta.



9.1 Concentração de Cobre (Cu).

A Tabela 4, apresenta a comparação estatística entre os dados obtidos nas campanhas de campo. Como pode ser observado, na concentração do Cu no solo da primeira coleta, houve correlação significativa à 1% nas médias de interação entre blocos e profundidades.

Tabela 4 - Concentração de Cobre (mg/kg) nas amostras, Paranaguá, 2015*.

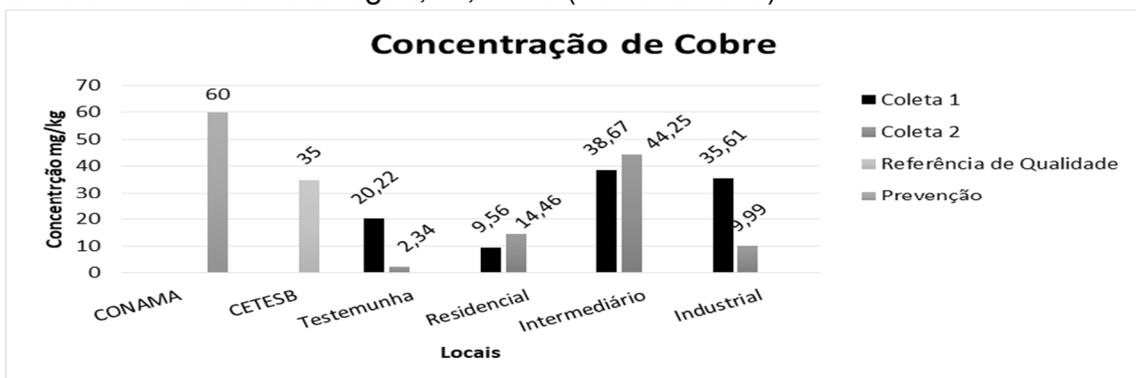
| | | Profundidades | | |
|----------|---------------------|---------------|----------|----------|
| Bloco | | 0-5 cm | 5-10 cm | 10-20 cm |
| COLETA 1 | Bloco Residencial | 10,55 dA | 8,20 dA | 9,95 dA |
| | Bloco Intermediário | 63 Aa | 36,45 bB | 16,57 cC |
| | Bloco Industrial | 32,97 bB | 46,20 aA | 27,67 aC |
| | Testemunha | 20,10 cA | 19,65 cA | 20,92 bA |
| | | CV% = 5.89 | | |
| COLETA 2 | Bloco Residencial | 15,21 bA | 12,23 bA | 15,96 bA |
| | Bloco Intermediário | 38,10 aB | 33,28 aB | 61,39 aA |
| | Bloco Industrial | 11,85 bA | 8,79 bA | 9,33 cA |
| | Testemunha | 2,98 cA | 2 cA | 2,04 dA |

* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey à 1%: indicação em letras minúsculas nas colunas e letras maiúsculas nas linhas. Fonte: Autores, 2016. (Adaptado de TEIXEIRA, 2016).

Na primeira coleta, a maior concentração do elemento Cu no solo foi observada na profundidade de 0-5 cm no Bloco Intermediário, onde apresentou uma concentração de 63 mg/kg do elemento, seguido da profundidade de 5-10 cm no bloco Industrial, o qual apresentou concentração de 46,20 mg/kg e, em seguida, com valores indistintos, estatisticamente, os Blocos Intermediário em Industrial apresentaram concentrações de 36,45 e 32,97 mg/kg para as profundidades de 5-10 e 0-5 cm, respectivamente. Tanto no bloco residencial quanto na testemunha, a distribuição do elemento manteve-se homogênea, indicando baixa movimentação no solo. Observa-se ainda, que no Bloco Intermediário houve uma distribuição do elemento nos perfis do solo e, no caso do Bloco Industrial houve uma maior concentração na profundidade de 5-10 cm. Já na segunda coleta, pode ser observado, estatisticamente, que o elemento teve a mesma distribuição nos perfis tanto para o Bloco Testemunha como para os Blocos Residencial e Intermediário. A maior concentração pode ser observada no Bloco Intermediário em todas as profundidades, mais em especial a de 10-20 cm, onde apresentou a maior concentração entre todos os blocos e perfis, 61,39 mg/kg.

Ainda segundo a tabela, é possível observar que Bloco Intermediário apresentou as maiores concentrações da segunda coleta, onde os valores para os perfis 0-5, 5-10, e 10-20 cm foram de 38,10 mg/kg, 33,28 mg/kg e 61,39 mg/kg, respectivamente. As Figuras 5 e 6 abaixo demonstram as tendências apresentadas acima.

Figura 5 - Gráfico da concentração de Cobre, (mg/kg) no solo em função do local no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015 (Teixeira 2016).

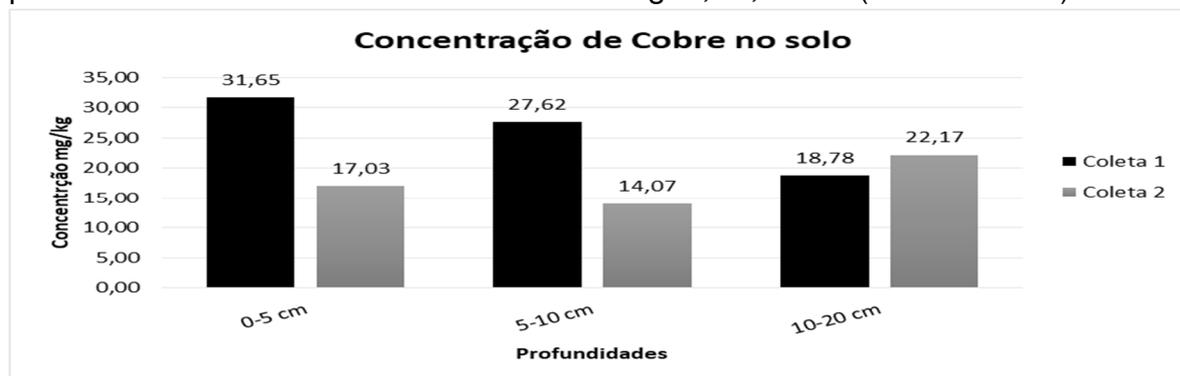


Fonte: Autores, 2016.

Comparando as médias de concentração dos blocos e nas épocas de coleta, podemos observar na Figura 5 que, a maior concentração do elemento foi efetivamente no Bloco Intermediário, pois, apresentou concentrações de 38,67 e 44,25 mg/kg no solo, para a primeira e a segunda coleta, respectivamente. Não é possível estabelecer uma média entre as concentrações, pois, como foram realizadas apenas duas campanhas de campo e em duas estações diferentes. Estes valores foram abaixo do VP determinados pela Resolução nº 420/09 do CONAMA, a qual estabelece como VQR 60 mg/kg de solo e acima dos VQR determinados pela CETESB, 35 mg/kg de Cu no solo. Na mesma figura, vê-se que, houve a diminuição das concentrações tanto no Bloco Testemunha como no Bloco Industrial, contudo, o que diferencia as duas situações é que, para aquele a estação seca (primeira coleta) determina a movimentação pontual nos espaços em função da deriva proporcionada, principalmente, pelo vento. Já para este, o fator de maior interferência na movimentação das cargas, foi influência da estação chuvosa, favorecendo principalmente o escoamento superficial, sendo carregado para outras áreas e, conseqüentemente, os cursos d'água.

Levando em consideração que o elemento Cu, em pH alto, forma cátions metálico que precipita em compostos de baixa solubilidade, da mesma forma que é mais solúvel em solos ácidos (TROEH; THOMPSON, 2007, p. 235 e 437), no caso dos Blocos Testemunha e Industrial, houve a solubilização deste elemento, pois o pH diminuiu justificando a redução na concentração. Mesmo que o pH tenha sido alterado em todos os blocos, tanto o Residencial quanto o Intermediário estão em áreas mais propícias à alagamentos. A Figura 6, demonstra a baixa movimentação que o elemento teve nas camadas do solo, onde houve maior deposição nas camadas inferiores, proporcionadas pelo movimento de solubilização, em alguns casos em função do pH baixo, no solo.

Figura 6 - Gráfico da concentração de Cobre, (mg/kg) no solo em função da profundidade no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015. (Teixeira 2016).



Fonte: Autores, 2016.

9.2 Concentração de Chumbo (Pb)

Como pode ser observado na Tabela 5, da concentração do elemento Chumbo no solo, houve correlação significativa à 5% nas médias de interação entre blocos e profundidades.

Tabela 5 - Concentração de Chumbo (mg/kg) nas amostras, Paranaguá, Pr, 2015*. (Teixeira, 2016).

| | | Profundidades | | |
|----------|---------------------|---------------|----------|-----------|
| Bloco | | 0-5 cm | 5-10 cm | 10-20 cm |
| COLETA 1 | Bloco Residencial | 16,19 bA | 17,49 bA | 15,29 bA |
| | Bloco Intermediário | 43,91 aA | 29,90 aB | 29,15 aB |
| | Bloco Industrial | 18,48 bA | 18,59 bA | 23,13 aA |
| | Testemunha | 2,20 cA | 2,41 cA | 2,15 cA |
| | | CV% = 17.68 | | |
| COLETA 2 | Bloco Residencial | 21,50 cA | 11,75 Cb | 22,65 cA |
| | Bloco Intermediário | 57,70 aA | 48,20 aB | 39,57 aC |
| | Bloco Industrial | 39,72 bB | 44,90 Aa | 30,27 bC |
| | Testemunha | 21,13 cB | 27,79 Ba | 27,58 bcA |
| | | CV% = 9.51 | | |

*As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Fonte: Autores, 2016.

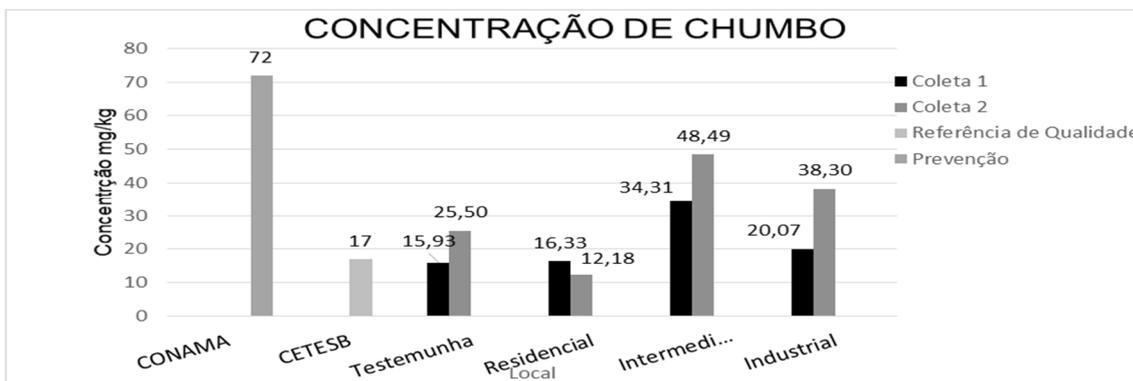
Constatou-se que a maior concentração de Pb, no solo foi encontrado no Bloco Intermediário na profundidade de 0-5 cm, o qual apresentou uma concentração

de 43,91 mg/kg de solo, além disso, foi o local onde apresentou a maior concentração em todos os perfis. Valor este que, estatisticamente, não difere da concentração encontrada no Bloco Industrial na camada de 10-20 cm, lugar em apresenta 23,23 mg/kg de solo. Nota-se que nas profundidades de 0-5 e 5-10 cm, os Blocos apresentaram a seguinte classificação, de acordo com as concentrações de Pb no solo: Bloco Intermediário > Bloco Residencial = Bloco Industrial > Testemunha.

Essa distribuição no Bloco Intermediário se dá em função de ser uma região de intensa ocupação humana e ao mesmo tempo, área de elevado tráfego de caminhões e no segundo, elevada concentração de caminhões e manipuladoras de fertilizantes, onde a dispersão de poluentes atmosféricos possivelmente aumenta os teores de elementos traço nos solos. Observa-se ao mesmo tempo que, estatisticamente, nos blocos Residencial, Industrial e Testemunha, houve distribuição homogênea do elemento nos perfis do solo.

Na segunda coleta, pode ser observado que os teores de Pb, nos Blocos Intermediário e Industrial, nos perfis de 0-5 e 5-10 cm, apresentou concentração de 57,70 e 44,90 mg/kg de solo, respectivamente, portanto, as maiores médias estatísticas de deposição do elemento no solo. Ainda, na tabela, vemos que quando comparamos as concentrações nos perfis, notamos que os Blocos Intermediário e Residencial apresentam as maiores concentrações no perfil de 0-5 cm, onde mostram concentrações de 57,70 e 21,50 mg/kg, respectivamente, da mesma forma que os Blocos Intermediário e Testemunha, na profundidade de 10-20, com 48,20 e 27,79 mg/kg, respectivamente, e os Blocos Testemunha e Residencial na profundidade de 10-20 cm, 27,58 e 22,65 mg/kg de solo, respectivamente. No caso do bloco de Testemunha, houve um aumento na concentração, se comparado com a primeira coleta, como mostra a Figura 7.

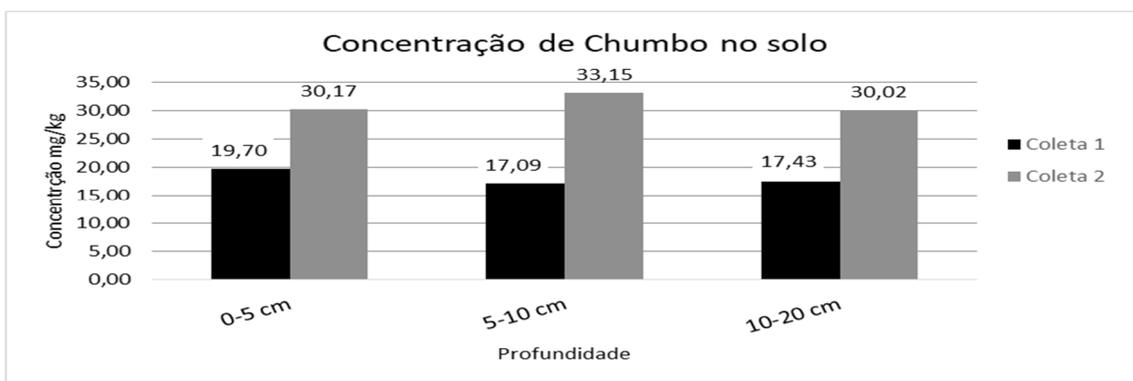
Figura 7 – Gráfico da concentração de Chumbo, (mg/kg) no solo em função do local no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015. (Teixeira,2016).



Fonte: Autores, 2016.

Em comparação, as duas coletas apresentam diferentes características associadas às campanhas de campo, pois, de acordo com a Figura 7, exceto para o Bloco Residencial, na segunda coleta, todos os valores apresentaram aumento, em relação à primeira coleta. Em especial o Bloco testemunha, que passou de 15,9 para 25,5 mg/kg, evidenciando que houve grande deposição atmosférica na região, pois não é uma área de tráfego de veículos. Assim, como houve a diminuição na concentração do elemento no solo no Bloco Residencial, houve, inversamente, o aumento nas concentrações nos Blocos Intermediário e Industrial, favorecidos pelo escoamento superficial e estabiliza nos perfis do solo. Fato este, evidenciado na Figura 8, o qual demonstra que houve, realmente, o aumento na concentração nos perfis do solo após a primeira coleta.

Figura 8 - Gráfico da concentração de Chumbo, (mg/kg) no solo em função da profundidade no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015. (Teixeira, 2016)



Fonte: Autores, 2016.

Durante o período de safra é comum a ocorrência de extensos engarrafamentos de veículos. Das emissões de Pb lançado por automóveis, 20 a 60% são depositados próximos à fonte geradora, o que é observado pelos altos teores

deste metal nos vegetais e nos solos ao longo das rodovias de tráfego intenso (BUSCHLE, 2013). Como pode ser observado na Figura 7, alguns valores da concentração de Pb no solo foram superiores aos VQR estabelecidos como referência do CETESB, principalmente os blocos Intermediário e Industrial, nas duas campanhas de campo. Estes mesmos blocos atingiram 50% do valor determinado pelo CONAMA.

9.3 Concentração de Cromo (Cr)

A Tabela 6, da concentração do elemento Cromo no solo, na primeira coleta, houve correlação significativa à 1% nas médias de interação entre blocos e profundidades.

Tabela 6 - Concentração de Cromo (mg/kg) nas amostras, Paranaguá, Pr, 2015*. (Teixeira, 2016).

| Bloco | Profundidades | | |
|---------------------|---------------|----------|----------|
| | 0-5 cm | 5-10 cm | 10-20 cm |
| Bloco Residencial | 20,18 bA | 5,13 cC | 7,12 bB |
| Bloco Intermediário | 22,32 aA | 15,02 aB | 11,07 aC |
| Bloco Industrial | 11,54 cA | 8,37 bB | 9,74 aB |
| Testemunha | 1,64 dB | 3,74 cA | 1 cB |
| CV% = 10.43 | | | |

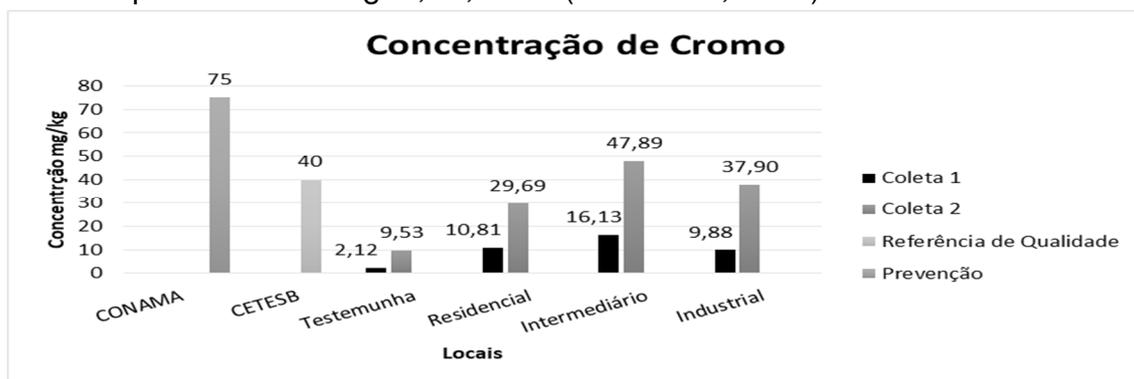
*As médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna, e maiúscula na linha não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 1% de probabilidade. Fonte: Autores, 2016.

Estatisticamente a tabela mostra que a maior concentração de Cr encontra-se no perfil de 0-5 cm, no Bloco Intermediário, com 22,32 mg/kg seguido do Bloco Residencial, na profundidade de 0-5, como 20,18 mg/kg. Ainda, fica evidente que o Bloco Intermediário apresentou as maiores concentrações ao longo do perfil solo. Nota-se, também que a Testemunha apresenta os menores valores de concentração ao longo do perfil do solo, onde apresentou concentrações de 1,64, 3,74 e 1 mg/kg de solo, nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm, respectivamente. Além disso fica claro que foram os menores resultados entre todos os elementos estudados.

Não foi aplicado o teste de comparação de médias por que a estatística do teste (F), não foi significativa para ($p \geq .05$), com CV% 29.39. Como não houve correlação estatística para a segunda coleta, podemos observar na Figura 9, que houve aumento na concentração do elemento no solo em todos os blocos e, alguns, mais do que dobraram, como por exemplo o Bloco Intermediário, que passou de 16,13

mg/Kg para 47,89 mg/kg. As concentrações do elemento estão muito acima do valor determinado no Bloco Testemunha chegando, no Bloco Intermediário, à marca de 5 vezes o valor de referência. Nessa mesma perspectiva, observamos que na comparação entre a primeira e a segunda coleta, houve a deposição do elemento de 2 a 4 vezes mais, em cada bloco Figura 9.

Figura 9 - Gráfico da concentração de Cromo, (mg/kg) no solo em função do local no entorno do porto de Paranaguá, Pr, 2015 (TEIXEIRA, 2016).

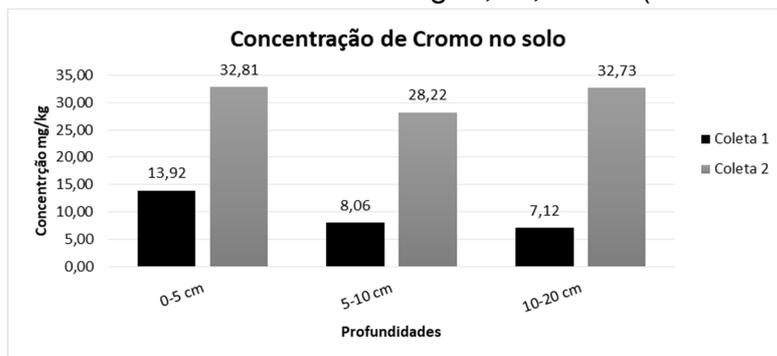


Fonte: Autores, 2016.

A Figura 10, mostra a dinâmica no solo em função da profundidade.



Figura 10 - Gráfico da concentração de Cromo, (mg/kg) no solo em função da profundidade no entorno do Porto de Paranaguá, Pr, 2015. (TEIXEIRA, 2016).



Fonte: Autores, 2016.

Pode-se observar que houve um aumento expressivo nas concentrações dos perfis do solo, fato este que indica a que o elemento foi depositado tanto atmosféricamente quanto por ação antrópica em iguais proporções nos blocos. Mesmo com apenas uma das coletas apresentando interação estatística, fica claro que as concentrações de Cr estão próximas dos VQR do CETESB nos Blocos

Residencial e Industrial e acima, no caso do Bloco Intermediário. De acordo com a Tabela 6 os níveis estão, muito acima dos considerados como referência (Testemunha), e próximo do limite estabelecido pelo CETESB, o que configura um risco para a população da área afetada.

Tomando como base os valores determinados como VQR estabelecidos durante o trabalho com a determinação dos teores dos elementos no Bloco Testemunha, e os VQR estabelecidos pelo CETESB, além dos VP estabelecidos pelo CONAMA, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 - Concentração em (mg/kg) dos Valores Orientadores para Elementos Traço no Solo do entorno do Porto do Paranaguá, Pr, 2015. (TEIXEIRA, 2016)

| VALORES ORIENTADORES PARA ELEMENTOS TRAÇO NO SOLO | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|-------|--------|-------|--------|--------|------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|
| ELEMENTO | Solo (mg/kg) | | | | | | | | | | | | | |
| | RESULTADO DA PESQUISA | | | | CONAMA | | | | CETESB | | | | | |
| | VRQ* | RES | INT. | IND. | VRQ* | Pre v. | Agri | Res. | Ind. | VRQ** | Pre v. | Agri. | Res. | Ind. |
| Pb | 13,55 | 14,25 | 41,40 | 29,18 | | 72 | 180 | 300 | 900 | 17 | 72 | 150 | 240 | 4.000 |
| Cu | 11,28 | 12,01 | 41,46 | 22,80 | | 60 | 200 | 400 | 600 | 35 | 60 | 760 | 2.100 | 10.000 |
| Cr | 5,83 | 20,25 | 32,01 | 23,89 | | 75 | 150 | 300 | 400 | 40 | 75 | 150 | 300 | 400 |
| Zn | 7,89 | 36,51 | 117,51 | 60,23 | | 300 | 450 | 1.000 | 2.000 | 60 | 86 | 1.900 | 700 | 10.000 |

* VQR Valor de Referência de Qualidade (TESTEMUNHA) do autor. **VQR estabelecido por (BRASIL, 2009) ***VQR Valor à ser definido pelo Estado (CETESB, 2014). Fonte: Autores, 2016.

Fica claro que todos os elementos apresentam concentrações acima da média, e em alguns casos chega a cem vezes o limite determinado. Assim, quando analisamos separadamente cada elemento, podemos verificar que há diferença entre as épocas de coleta, muito fortemente relacionada a dois fatores. O primeiro, associado às questões relativas à chuva, pois o aumento da concentração da água no solo altera, em um primeiro momento o pH do solo e em um segundo momento o movimento dos elementos no solo. O segundo fator que interfere nos resultados é a dinâmica que cada área apresenta em cada época. É evidente que, com a chegada da safra aumenta o fluxo de veículos, o movimento de cargas dentro e fora do porto e, conseqüentemente, o desperdício de granéis sólidos, desgaste de peças e aumento da quantidade de graxas e lubrificantes e outros materiais potencialmente tóxicos e nocivos no solo.

Comparando os valores do elemento traço Cu no solo, apenas nos Blocos

Industrial e Testemunha na estação chuvosa e Residencial na estação seca, apresentaram valores abaixo do estabelecido como VQR pelo CETESB. O elemento traço Pb, na estação chuvosa, os Blocos Industrial e intermediário apresentaram valor acima de CETESB em no caso do Bloco Industrial, próximo do valor de VP estabelecido pelo CONAMA. Observando o elemento traço Cr, o Bloco Intermediário foi acima do VQR do CETESB e muito próximo, mas abaixo do mesmo parâmetro no Bloco Industrial, ambos na estação chuvosa. Para o elemento traço Ni, os Blocos Intermediário e Industrial apresentaram valores muito próximos do VRQ estabelecido por CETESB na estação chuvosa e, no caso dos demais, todos foram acima deste limite. No caso do elemento traço Zn, com exceção dos Blocos Industrial que, em ambas as estações apresentou valores muito próximos do VQR do CETESB e o Intermediário que, na estação chuvosa, apresentou quase que o dobro do VQR do CETESB, todos os demais apresentaram valores bem abaixo dos estabelecidos.

Vale ainda salientar que, há necessidade de caracterização dos valores norteadores para elementos traço, ou metais pesados, nos solos da planície litorânea do estado do Paraná, para confirmar ainda mais que, os solos estão apresentando níveis elevados de contaminação em função do grande desperdício e acúmulo de resíduos ao longo das vias de acesso ao porto.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base a **Resolução Nº 420, de 28 de Dezembro de 2009** do CONAMA, (BRASIL, 2009) e a **Decisão de Diretoria Nº 045/14 CETESB** (CETESB, 2014) que estabelece os limites de concentração de metais pesados no solo para o estado de São Paulo e não Paraná, vimos que os diferentes sujeitos estão expostos rotineira e continuamente à contaminações por elementos traço, ou como mais comumente conhecidos, metais pesados, pois, em uma ordem crescente, foi possível observar que os níveis de concentração no solo para cada bloco foi: Bloco Residencial Zn > Cr > Cu > Pb, para o Bloco Intermediário Zn > Cu > Pb > Cr, e para o Bloco Industrial Zn > Pb > Cr > Cu diga-se de passagem, o mais preocupante, pois erroneamente apresenta um Colégio Estadual que chegou a comportar 1600 alunos em 40 turmas.

Apesar de, alguns elementos apresentarem valores abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA ou pelo CETESB, vale salientar que, cada estado ou

município tem a autonomia de determinar os valores a serem considerados como referência de contaminação. Constantes desperdícios de cereais que favorecem o alimento e posteriormente a proliferação de roedores, vetores de doença, além dos alagamentos nas estações chuvosas, causados pelo mal planejamento urbano, que favorecem à exposição.

Portanto, com base no exposto, determinado que o Bloco Testemunha é o VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE, para o solo da área portuária retro portuária do Porto de Paranaguá, fica mais do que claro que todos os elementos traço apresentaram variação nos resultados em função da época de coleta. Além disso podemos definir que cada elemento-traço apresentou os seguintes comportamentos:

Cobre:

- O Bloco Residencial, na primeira campanha de campo, apresentou valores abaixo da referência na campanha. Para os demais, em ambas as campanhas de campo, apresentaram valores muito acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando contaminação do solo, principalmente no Bloco Intermediário.

Chumbo:

- O Bloco Residencial, na segunda campanha de campo, apresentou valores abaixo da referência na campanha. Para os demais, em ambas as campanhas de campo, apresentaram valores muito acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando contaminação do solo, principalmente no Bloco Intermediário.

Cromo:

- Em todas as campanhas de campo, apresentou valores acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando contaminação do solo, principalmente na segunda campanha de campo em todas as áreas estudadas.

Zinco:

- Em ambas as campanhas de campo, apresentaram valores muito acima do VALOR DE REFERÊNCIA, indicando alta contaminação do solo.

Por fim, fica mais que que claro que, a população das áreas estudadas está sujeita à contaminação pelos elementos traço “metais pesados” que foram estudados neste trabalho, sejam eles absorvidos pelas vias aéreas, dérmica, oral e/ou placentária, tendo em vista que o principal causador destes distúrbios ambientais, assim como de outros já estudados, é o Porto Dom Pedro II e a sua operacionalização.

CONTAMINATION OF SOIL BY CU, CR, Pb AND Zn IN THE ENVIRONMENT OF THE PORT OF PARANAGUÁ, BRAZIL

ABSTRACT

In this paper we have described a study about the concentration of heavy metals Cu, Cr, Pb and Zn in the soil at different points in the port area of the Port of Dom Pedro II, Paranaguá, Brazil, highlighting the potential contamination that local residents subject to exposure. The sampling sites were defined based on the differences between the local dynamics, the influence of the “Canal das Marés” microbasin and the space occupation process. After treatment, the samples were subjected to acid digestion with concentrated HNO³ and HCl and 30% v/v H₂O₂, according to the methodology US.EPA 3050b. After this procedure, the analytes were read in Flame Atomic Absorption Spectrophotometry equipment. For pH measurement, 0,01M CaCl₂ was used in the 1:2,5 soil/solution. Based on the concentration limits of trace elements in soil established in Resolution No. 420/09 of CONAMA and by Decision of the Board No. 045/14 of CETESB, and, in comparison with the unit of Witness, it was observed that, at certain times of the year, there was variation of trace element concentration in the soil but, in general, it can be said that the blocks have high concentrations of Cu, Cr, Pb and Zn elements. It is concluded that there is contamination and this study serves as an indicator parameter for new research on contamination levels due to port activity.

Keywords: Heavy metals. Soil. Port. Paranaguá. Contamination.

REFERÊNCIAS

- BIGARELLA, J. J. Contribuição ao Estudo da Planície Litorânea do Estado do Paraná. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 1, p. 75-111. Disponível em: <http://goo.gl/VGgjYx>
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Resolução Nº 420, De 28 de Dezembro de 2009. **Diário Oficial [da] União**. Brasília, 2009 . Disponível em: <<http://goo.gl/Od4y9d>>
- BUSCHLE, B. N.. **Valores de referência de qualidade para Elementos traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná**. 49 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em:

<<http://goo.gl/VlxIAf>>

CAMARGO et. al.. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. IAC, Campinas, 2009. Disponível em:

<<http://goo.gl/T1gxtL>>

CAMPOS, V. D.. **Comportamento químico de arsênio, fósforo e metais pesados (cromo, cobre, chumbo e mercúrio) em solos expostos a cultivares frutíferos, Município de Jundia**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. 160 p.. São Paulo. 2001. Disponível em: <<http://goo.gl/9vDk2j>>.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo**. São Paulo. 2015. Disponível em: <<http://goo.gl/jkGQUA>>

FADIGAS et. al.. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n. 2, p. 151-159, Campinas, 2002. Disponível em: <<http://goo.gl/Ojkw5m>>

GONÇALVES, M. F.. **Variação temporal e espacial da presença dos metais pesados Cd, Cr, Ni, Pb, Zn na bacia do Rio Barigüi e identificação de suas fontes potenciais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) p.152. Curitiba, 2008. Disponível em: <http://goo.gl/HVzpWi>

EMBRAPA. Manual de Métodos e Análise em Solo. 2 ed.. EMBRAPA-CNPS. Rio de Janeiro, 1997.

GIASSON, E. (2012). **Introdução ao Estudo dos Solos**. Em E. J. MEUER, Fundamentos de Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

GONÇALVES, M. F.. **Variação temporal e espacial da presença dos metais pesados Cd, Cr, Ni, Pb, Zn na bacia do Rio Barigüi e identificação de suas fontes potenciais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) p.152. Curitiba, 2008. Disponível em: <<http://goo.gl/HVzpWi>>

GUILHERME; MARCHI. **Metais em fertilizantes inorgânicos: Avaliação de risco à saúde após a aplicação**. v. 1, nº1, p. 154. São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://goo.gl/AA49M2>>

KUMMER et al., L. (2011). Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35 nº.6, p.2005-2018, 2011. Disponível em: <<http://goo.gl/bfk3kf>>

MEUER, E. J., BISSANI, C. A., & CARMONA, F. C. (2012). **Solos Ácidos e Solos afetados por sais**. In E. J. MEUER, Fundamentos da Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

MINEROPAR 2016. **Mapas geológicos do Paraná**. Disponível em: <<https://goo.gl/pDjcXm>>

NETO, G.,; COSTABILE, L.. Análise quantitativa das perdas no transporte e armazenagem de grãos em molhadura, perdas no transporte e contaminação por pragas: um estudo de caso malsucedido na contratação do operador logístico para carga seca a granel. In: VIII SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA. **Anais eletrônicos**. Resende, 2011. p.16. Disponível em :

<<http://goo.gl/9ZjvaM>>

OGA, S.. **Fundamentos de Toxicologia**. v. 2, ed. Atheneu. São Paulo, 2003.

PELOZATO et. al.. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, 2011, v. 10, nº. 1, p. 54-61. Disponível em: <<http://goo.gl/5B7dZW>>

PIRES, A. C.. **Interação dos Metais Zn⁺² e Pb⁺² com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004. Disponível em: <<http://goo.gl/GSy2yw>>

SCOLMEISTER, D.. **Biodisponibilidade de Metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SILVA, F.. **Assistat** - assistência estatística, versão 7.7 (Beta). Campina Grande, 2001. UFCG. Disponível em: <http://www.assistat.com/>

SOUSA, R. O., et. al. (2012). **Solos Alagados (Reações de Redox)**. Em E. J MEUER, Fundamentos de Química do Solo (5 ed., p. 280). Porto Alegre: Evangraf.

TEIXEIRA, D. M. **Análise dos Níveis de Elementos traço no Solo do Entorno do Porto de Paranaguá - Litoral do Paraná, Sul do Brasil**. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento Territorial Sustentável). Universidade Federal do Paraná, 2016. Disponível em < <https://goo.gl/VmfcZu> >

TEIXEIRA, R. S.. **Caracterização e avaliação da contaminação do solo laterítico da área do depósito de resíduos sólidos urbanos de Londrina por metais pesados**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008. p.253. Disponível em: <<https://goo.gl/j9tAec>>

TROEH, F. R., & THOMPSON, L. M. (2007). **Solos e Fertilidade do Solo**. São Paulo: Editora Andrei.

US.EPA.. Method 3050B – Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. **U.S. Environmental Protection Agency – Usepa**, 2007, p. 12., Disponível em: <<https://goo.gl/3SpdkR>>