ISSN:1984-2295

Revista Brasileira de Geografia Física

Homepage: www.ufpe.br/rbgfe

Avaliação geoquímica da variabilidade das concentrações de molibdênio distribuídas em um perfil pedológico na bacia do rio Tatuoca, Ipojuca - Pernambuco

Ivaneide de Oliveira Santos¹; Edmilson Santos de Lima²; José Geilson Alves Demetrio² Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima³

¹Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Geociências do Dept. de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Autor correspondente: e-mail: iva.oliveira.ufpe@hotmail.com; Professor Adjunto do Departamento de Geologia da UFPE, email: delima@ufpe.br, geilson@ufpe.br; Serviço Geológico do Brasil - CPRM; Email: enjolasmedeiros@yahoo.com.br.

Artigo submetido em 29/12/2015 e aceito em 01/03/2016.

RESUMO

O estudo das concentrações de elementos-traço em solos é um importante instrumento na gestão ambiental do meio físico de bacias hidrográficas contribuindo para o estudo das concentrações de base geogênica e as contribuições antrópicas em sua área de drenagem. O perfil pedológico (CTP2), de 17m de profundidade, foi coletado através de sondagem rotativa testemunhada. Posteriormente seccionado a cada 50cm, resultou em 34 amostras que foram analisadas por ICP-AES para 29 elementos. O FE para Mo foi de 0,6 na seção mais superficial do solo. Entretanto, os resultados dos valores absolutos obtidos através do ICP/AES para a seção mais superficial do perfil, apresentaram concentração pontual de 5,5 ppm. Levando em consideração a prevalência dos valores intermediários em torno de 0,5 ppm e do valor da camada mais basal de 3,4 ppm, pode-se afirmar que o valor absoluto de 5,5 ppm da seção superficial do perfil não caracteriza como anômalo, uma vez que o FE foi moderado. A diferença entre os valores das amostras de superfície e das que foram coletadas no intervalo intermediário até a seção mais basal do perfil, indica alteração referente a eventos ambientais localizados, que podem ter inferido nestas concentrações de Mo apenas na seção superficial. Os eventos ambientais marcantes ocorridos na área estão relacionados ao cultivo da cana-de-açúcar, ao uso de defensivos agrícolas por um grande período de tempo; Outro evento marcante foi o processo de terraplanagem do solo, decorrente do Projeto de implementação da Refinaria Abreu e Lima e outros empreendimentos industriais circunvizinhos, culminaram na supressão vegetal. Sendo assim, em solos afetados por áreas industriais havendo atividade que inferem maior intensidade no uso de compostos químicos associadas a intensa supressão vegetal merecem ser monitoradas. Palavras-chave: solo residual, variabilidade geoquímica, Bacia do Rio Tatuoca, fator de enriquecimento, análise de componentes principais.

Geochemistry of variability assessment of concentrations of molybdenum distributed in a pedological profile in the river basin Tatuoca, Ipojuca - Pernambuco

ABSTRACT

The Tatuoca river basin belongs to the group of small coastal rivers of the State of Pernambuco and its drainage area is completely within the Suape Port Industrial Complex Suape - CIPS. The study of concentrations of trace elements in soils is an important tool in environmental management of the watershed, as it can contribute to differentiate between baseline geogenic concentrations from anthropogenic contributions in their catchment area. Within this context, the study aimed to characterize the trace elements geochemical variation in soils, in order to visualize possible anthropogenic contributions as well as support geochemical studies of active stream sediments in the Tatuoca river basin. soil profile was collected by percussion drilling, and named CTP4, with 17 meters deep. Both was cut every 50 cm for a total of 34 samples, which was initially prepared in Sample Preparation Laboratory, Department of Geology, Federal University of Pernambuco and later sent for chemical analysis at the Laboratory Geosol. These samples were analyzed by atomic emission spectrometry (ICP-AES) for 29 elements. The results were statistically analyzed by multivariate analysis (Principal Component Analysis) and Enrichment Factor. The database was generated from the concentrations of 16 trace elements resulting from analysis of 34 samples. The interpretation of statistical results allowed us to identify geochemical change in the soil profile studied. Lead presented an enrichment factor of 1.5, classified as slightly enriched according to some authors. However, in the most superficial layer of the profile studied, the absolute concentration of 5.5 ppm showed, indicating an increase timely, considering the prevalence of intermediate values of the profile around 0.5 ppm and the value of the basal layer 3.4 ppm.

Keywords: Pedologic soil, enrichment factor, Tatuoca basin, principal component analysis

Introdução

Avaliar a variabilidade das concentrações dos elementos-traço em solos exige considerar o uso do solo e as características do material geogênico possibilitando identificar as variações naturais no quimismo das litologias e das camadas mais superficiais do solo (Licht, 2001). As associações geoquímicas podem ser estudadas a partir da análise das evidências geoquímicas, estando estas associadas ao ciclo geoquímico.

Segundo Mason (1967), o ciclo geoquímico pode ser compreendido como associações em diversas esferas do planeta, tendo um movimento migratório de espécies químicas, devido aos processos geológicos, tomando-se como ponto de partida o interior da Terra, suas camadas intermediárias até a superfície crustal, e retorno ao ponto de partida.

Dentro deste contexto, os elementos-traço inseridos em um ecossistema equilibrado evidenciam concentrações distintas para cada compartimento. Sendo assim, variações acentuadas nos teores destes elementos demonstram algum desequilíbrio ambiental ou simplesmente mudança de material parental.

Os elementos químicos são identificados como macronutrientes primários (N, P, K), macronutrientes secundários (Ca, Mg, S) e micronutrientes (B, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Cu). Entretanto, os fertilizantes se constituem também em importantes fontes de contaminação ambiental. Materiais naturais ricos em potássio, como salitre do Chile e trona utilizados como matéria prima desses fertilizantes, são enriquecidos em BA, PB, Na, Rb, Cs e Tal. O fosfato, também utilizado na manufatura desses produtos, provém de carbonatitos que são naturalmente enriquecidos em Al, Na, Zr, Ti, Nb, Ta, F, P e ETR ou de depósitos sedimentares de fosforitas (Rose et al, 1979).

De acordo com Brady (1989), os materiais originários tendem, sob o aspecto prático, a exercer maior influência sobre os montantes de micronutrientes no solo, do que sobre os dos macronutrientes. Deficiências de elementos-traço poderão estar com frequência, relacionadas a reduzidas quantidades de micronutrientes nas rochas matrizes ou nos materiais originários transportados.

De modo semelhante, as quantidades tóxicas estão geralmente ligadas a excessivas quantidades nas rochas e nos minerais de formação do solo. Ainda segundo este autor, certos ânions, como boratos e molibdatos, poderão submeter-se a adsorção ou reação, em solos semelhantes àqueles dos fosfatos, sendo que o

molibdênio ocorre nos sulfetos, óxidos e molibdatos.

Assim, os valores de tais estudos são tomados como padrões mundiais e estes elementos funcionam comparativamente como indicadores de desequilíbrio ambiental.

As alterações das concentrações médias do Mo, e as possíveis causas de tal comportamento foram avaliados sob a perspectiva dos diversos agentes locais associados às dinâmicas ambientais.

Segundo Rohde (2004), do ponto de vista ambiental, a anomalia significativa é aquela relacionada com a intervenção humana, quer seja direta ou indireta.

A anomalia não-significativa é a originada por processos naturais, tais como mineralizações ou outras concentrações, desde que não apresentem consequências, dentro do ponto de vista ambiental.

Existem ainda alguns casos especialíssimos de contaminação ambiental de origem natural, tais como gases vulcânicos (CO, CO₂, SO₂, etc.), substâncias orgânicas desprendidas por vegetais (terpenos e terpenóides), liberados pelas coníferas, por exemplo, etc.

O estudo da variabilidade dos elementos-traço ou quaisquer o outro elemento necessita antes de qualquer análise, que se identifique ou se estabeleça valores de referência. Dentro desta perspectiva, esta análise permite considerar os valores anômalos e os chamados valores de base ou *background*.

Ainda segundo Rohde (2004), a abundância normal de um elemento em um material, sem influência antropogênica, é denominada "*background*".

O "*background*" varia em função dos materiais, dos tipos de influências ambientais e de outras maneiras, correspondendo ao estado disperso de um elemento em um material amostrado, não atuando nenhum agente contaminante. Assim, segundo este autor, as anomalias são, teoricamente, valores acrescidos ao *background*, devido ao aumento da concentração em um ou mais elementos, relacionados com a existência de contaminação ambiental.

Para este estudo, tais valores foram utilizados partindo do pressuposto de que a camada mais basal tenha sofrido menos influência da intemperização direta de superfície e das ações antropogênicas, servindo, portanto, como valores de *background*. Foram também utilizados os valores médios da crosta superior, a fim de obter

maiores subsídios comparativos na análise dos resultados.

Como parâmetro de análise, foi utilizado também, o Fator de Enriquecimento - FE na identificação das alterações na variabilidade das concentrações dos elementos-traço estudados, uma vez que a Análise de Componentes Principais – ACP, servirá de base bastante relevante na identificação das significativas variâncias das concentrações destes elementos, possibilitando a relação entre as profundidades e as condições ambientais nos níveis pedológicos observados. Assim, o estudo de bacias deste porte voltado para a variabilidade de elementos-traço é um importante instrumento de análise geoquímica e planejamento do uso do solo, incluindo-se a gestão de bacias.

As respostas geoquímicas no meio físico são controladas pelos processos naturais, geológicos, pedológicos, climáticos e biológicos. Superpondo-se a essa herança, a presença do homem adquire papel importante pelas possibilidades de alteração que promove no ambiente geoquímico a partir das concentrações urbanas, atividades industriais e agrícolas (Licht, 2001).

Muitos poluentes inorgânicos tóxicos ocorrem em solos e podem ser de origem natural, quando advêm do intemperismo da rocha de origem, ou devido à contribuição antrópica (ação direta ou indireta da atividade humana). Alguns deles são tóxicos, mesmo em quantidades-traços, e sua toxicidade aumenta com o acúmulo no solo. (Moura, *et al.*, 2006).

Ainda segundo estes autores, as quantidades de elementos-traço no solo também estão relacionadas com fontes locais de poluição provenientes de atividades industriais, de restos de incineração e de resíduos de combustíveis fósseis. Segundo Cunha Filho & Nascimento (2010), alguns elementos-traço formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas.

Esses elementos, apesar de associados à toxicidade, exigem tratamento diferencial em relação aos xenobióticos, uma vez que diversos

metais possuem essencialidade (Fe, Mn, Ni, Cu e Zn) e benefício (Co) comprovado para plantas. Pequenas unidades industriais de reciclagem de materiais industriais, como baterias e acumuladores de energia, metalúrgicas, oficinas mecânicas, postos de abastecimentos de combustíveis, operando sem controle ambiental rígido, liberam efluentes enriquecidos em metais e resíduos de hidrocarbonetos (Licht, 2001). Ainda segundo este autor, a distribuição dos elementos químicos no planeta está condicionada aos processos geoquímicos de migração, dispersão e redistribuição dos elementos, seja no ambiente profundo quanto no superficial. Esta migração, dispersão e redistribuição dos elementos-traço podem estar condicionadas também a fatores antropogênicos. Estes fatores são refletidos neste estudo através do uso do solo, que segundo Andrade (2007), nesta bacia é caracterizado pelo cultivo da cana-de-açúcar.

Nestes casos, o conhecimento de seus teores naturais torna-se duplamente relevante, uma vez que possibilita definir valores orientadores de qualidade do solo, com a geração de padrões de referência de qualidade, a serem aplicados em atividades de monitoramento. As concentrações destes elementos são produto das respostas geoquímicas provenientes dos eventos ambientais ocorridos.

Localização da Área

As amostras foram coletadas na área pertencente a bacia do rio Tatuoca, que está inserida no território do Complexo Industrial Portuário de Suape, e segundo Secretaria de Recursos Hídricos e Energéticos, através do seu Plano Estadual de Recursos Hídricos, o rio Tatuoca faz parte de pequenos rios litorâneos GL-2.

A Bacia GL-2 apresenta uma área de 1.246,30 km², totalmente inserida no Estado de Pernambuco, envolvendo nove municípios, sendo que três possuem suas sedes totalmente inseridas na Bacia, perfazendo áreas urbanizadas como engenhos, açudes, usinas e destilarias (Figura 1)

Figura 1. Local de coleta das amostras dentre os complexo de alagados e a proximidade do Complexo Industrial Portuário de Suape.

A bacia do Rio Tatuoca possui 18 km² de superfície (Figura 2). Entretanto, antes da industrialização da área o uso do solo estava concentrado à cultura de cana-de-açúcar, e a esta

cultura estão associados o uso de defensivos agrícolas (biocidas), as chamadas queimadas de cana e uso da palha de cana-de-açúcar, no controle de algumas pragas.

Figura 2. Localização espacial da Bacia do Rio Tatuoca com indicação dos perfis amostrados

Aspectos Pedológicos

O solo tem como limite superior a atmosfera. Os limites laterais são os contatos com os corpos de água superficiais, rochas, gelo, áreas com coberturas de matéria detríticos inconsolidados, aterros ou com terrenos sob espelhos d'água permanentes. O limite inferior do solo é difícil de ser definido. Em geral, o solo passa gradualmente no seu limite inferior, em profundidade, para rocha dura ou materiais saprolíticos ou sedimentos que não apresentam sinais de influência de atividade biológica.

O material subjacente (não-solo) contrasta com o solo, pelo decréscimo nítido de constituintes orgânicos, decréscimo de alteração e

decomposição dos constituintes minerais, enfim, pelo predomínio de propriedades mais relacionadas ao substrato rochoso ou ao material de origem não consolidados (Santos, 2008).

A base de dados do ZAPE – Zoneamento Agropecuário de Pernambuco serviram de suporte para a confecção dos mapas, inclusive os de solo, sendo que quando os pontos de coleta são plotados através do Software Arc Gis 9.3, sobre os dados de solo, há uma margem de erro o que sugere um mapeamento pedológico de detalhe, para melhor reconhecimento classificatório dos solos em nível regional. Desta forma, na área onde foram coletadas as amostras há ocorrência de Gleissolos e os Solos Indiscriminados de Mangue (Figura 3).

Figura 3. Solos do local de coleta das amostras

Os primeiros são caracterizados pela Santos (2008) através SiBCS – Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, como hidromórficos, constituídos por material mineral, que apresentam horizonte glei, que pode ser um horizonte subsuperficial (C, B ou E) ou superficial A. O horizonte superficial apresenta cores desde cinzentas até pretas, espessura normalmente entre 10 e 50 cm e teores médios a altos de carbono orgânico. O processo de gleização implica na manifestação de cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas, devido à redução e solubilização do ferro, permitindo a expressão das cores neutras dos minerais de argila, ou ainda a precipitação de compostos ferrosos.

Ainda de acordo com a Santos (2008) os Solos Indiscriminados de Mangue são halomórficos muito pouco desenvolvidos, lamacentos, escuros e com alto teor de sais provenientes da água do mar, formados em ambientes de mangues a partir de sedimentos flúvio-marinhas recentes misturados com detritos orgânicos, de natureza e granulometria variada, referidos ao período Holoceno. Tais sedimentos são decorrentes da deposição pelas águas dos rios quando encontram-se com as águas do mar, em condição de baixa energia.

Justificativas

O Estudo das mudanças nas concentrações de elementos-traço em bacias hidrográficas merece destaque, pois aponta para fontes antropogênicas ou geogênicas de alterações geoquímicas, fornecendo suporte para uma gestão territorial e ambiental sustentável.

As amostras foram coletadas em áreas localizadas em uma área industrial. A área é referente ao terreno de nova refinaria que seria instalada até ano de 2010, inserida no Complexo Industrial Portuário de Suape, sendo que as amostras foram coletadas antes de sua implantação, quando o uso do solo estava relacionado prioritariamente à agricultura. Entretanto, o uso do solo pode influenciar diretamente na concentração superficial destes elementos.

A exemplo dessas influências, a prática agrícola que é normalmente mecanizada, se utiliza de herbicidas e fertilizantes com o objetivo de otimizar o processo produtivo e aumentar a lucratividade dos produtos gerados.

Segundo Rose et. al. (1979), os fertilizantes se constituem também em importantes fontes de contaminação ambiental. Materiais naturais ricos em potássio, como salitre do Chile e Trona utilizados como matéria prima desses fertilizantes, são enriquecidos em Ba, Pb, Na, Rb e Cs. O fosfato, também utilizado na manufatura desses produtos, provém de

carbonatitos que são naturalmente enriquecidos em Al, Na, Zr, Ti, Nb, Ta, F, P e ETR ou de depósitos sedimentares de fosforitas.

É essencial o equilíbrio entre os elementos-traço. Certos sistemas de enzimas vegetais, dependentes dos micronutrientes, exigem mais de um elemento. Algumas reações enzimáticas e outras bioquímicas, que exigem um determinado micronutriente, poderão tornar-se “venosas” mediante presença dum segundo elemento-traço, em quantidades tóxicas (Brady, 1989). Ainda segundo este autor, a utilização de fosfato pelos vegetais parece auxiliar o molibdênio e vice-versa. Um segundo ânion, um sulfato, parece exercer influência inversa a do fósforo na absorção de molibdênio, onde o fosfato diminui a sua assimilação. Os materiais originários tendem, sob o aspecto prático, a exercer maior influência sobre os montantes de micronutrientes no solo, do que sobre os dos macronutrientes. Deficiências de elementos-traço poderão frequentemente estar relacionadas às reduzidas quantidades de micronutrientes nas rochas matrizes ou nos materiais originários transportados. De modo semelhante, as quantidades tóxicas estão geralmente ligadas a excessivas quantidades nas rochas e nos minerais de formação do solo.

Segundo Malavolta (2009), a origem desses elementos está em minerais que fazem parte da crosta terrestre – dela passam ao solo, aos corretivos de acidez e a alguns adubos minerais, que podem concentrar-se em minérios que são explorados, beneficiados e fundidos como matéria-prima para produção de metais ferrosos e não ferrosos - do cobre ao zinco.

Algumas alterações nestas respostas ao longo de determinado perfil pedológico podem estar relacionadas a mudanças abruptas de material geogênico do solo ou ao longo dos anos de adição de resíduos orgânicos, provenientes de determinada vegetação, ou ainda de substâncias químicas utilizadas na agricultura local.

Alguns parâmetros, como FE, ACP e o estudo das concentrações destes elementos buscam entender as relações entre este material, os eventos geoquímicos e aos níveis do solo no perfil onde as amostras foram coletadas.

Esta abordagem permite projetar verticalmente elemento a elemento e a evolução de suas concentrações através do perfil pedológico, possibilitando compreender as variabilidades destas concentrações de acordo com a proximidade das camadas mais superficiais em relação aos valores da seção mais basal tomados como padrões.

Desta forma, a comparação destas concentrações a outros estudos geoquímicos na Bacia, pode apontar para fatores antropogênicos como causadores destas alterações.

Material e métodos

Para este estudo, as concentrações dos componentes químicos foram analisadas sob a ótica dos valores de *background* e alguns valores foram subsidiados pela literatura além de serem considerados os teores dos componentes das amostras mais basais do perfil estudado.

O estudo do FE e da ACP, foram os instrumentos de análise. Para o processamento dos dados estatísticos, foi utilizado o *software Statistica 9.0* versão *Trial*. As amostras foram secas numa estufa a uma temperatura de 50° C, por um período de 24 horas e, posteriormente foram homogeneizadas com auxílio de almofariz de porcelana, no laboratório de preparação de amostras de Geologia Ambiental, do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco. Em sequência, foram retiradas alíquotas de 10g por amostra e enviadas ao laboratório Geosol, para análises geoquímicas, onde foi utilizada a técnica de Espectometria de Absorção Atômica (ICP/AES), obtendo-se as concentrações dos elementos: Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb, Sr, V, Y, Zn e Zr.

Concentrações Absolutas e Fator de Enriquecimento

Para analisar as concentrações médias significativas nos teores de metais no perfil de solo estudado (CTP 2), foram consideradas as concentrações dos elementos-traço em cada amostra coletada de 0,5m em 0,5m e determinado o Fator de Enriquecimento, utilizando-se como fator normalizador a concentração do Al da amostra, as concentrações relativas dos elementos-traço na crosta superior (Mason, 1967) e as concentrações do Perfil.

Desta forma foi evidenciado que o Fator de Enriquecimento apresentou algum aumento em comparação às concentrações relativas de referência o *background* da amostra, ultrapassando discretamente a unidade. De acordo com a aplicação dos valores de molibdênio na equação 1 a seguir:

$$FE = \left\{ \left[\frac{Ci(amostra)}{Al(amostra)} \right] / \left[\frac{Ci(background - amostra basal)}{Al(background - amostra basal)} \right] \right\} \quad (eq.1)$$

Em que: FE: Fator de Enriquecimento, Ci (amostra): Valor absoluto da amostra de interesse, Ci (background-amostra basal): Valor absoluto do elemento de interesse no nível mais basal, Al(amostra): Valor absoluto da amostra de interesse, Al(background-amostra basal): Valor absoluto do Al no nível mais basal.

Como mostra a Figura 04, o molibdênio apresentou uma destacada variação das concentrações médias nas camadas mais

superiores do perfil, o que indica um processo local de retenção superficial do elemento, sem ultrapassar a faixa de concentração esperada para solos.

Assim, ao se observar suas concentrações absolutas pode-se dizer que estas apresentaram uma alteração nas camadas superficiais, comparando-se os teores das camadas mais basais do perfil estudado.

Figura 4. Concentrações absolutas (ppm) e Fator de Enriquecimento de Mo no Perfil CTP 2

Observando a Figura 04 acima, à exceção do topo e da base, este elemento apresenta baixos teores ao longo de todo perfil testemunhado assim como uma baixa variabilidade.

A tendência de crescimento dos teores da base para o topo do perfil pode estar relacionada à adsorção diferencial do Mo por óxidos hidratados de Fe, Al e Mn (Brady, 1989), causando eventualmente retenção deste elemento nas camadas superficiais. No intervalo de 1- 1,5 m até 3,5 – 4 m os teores ficam abaixo de 2 ppm. Só nas seções mais basais e mais superficiais os teores ficam acima de 2 ppm, havendo na verdade, uma baixa variabilidade geoquímica.

Análise de Componentes Principais

A ACP serve de suporte para interpretação das associações geoquímicas dos

elementos-traço (Figura 5) e a relação entre as concentrações destes elementos e as profundidades do perfil estudado.

Nesta figura, na parte a que se refere o lado direito, estão os elementos agrupados de acordo com as associações geoquímicas; No lado esquerdo, estão agrupadas as amostras de igual modo agrupadas por afinidade geoquímica. Neste perfil, a ACP evidencia agrupamentos geoquímicos bem definidos balizados por máxima variância.

Os resultados propiciam uma melhor visualização das complexas relações entre as variáveis químicas e identificação das relações de variância entre os elementos químicos e o perfil pedológico estado.

Figura 5 – Análise de Componentes Principais do perfil CTP 2

A função da ACP é reduzir dimensionalidade e consequentemente, determinar as variáveis de maior influência na formação de cada componente nova, CP1 e CP2, que serão utilizadas para estabelecer agrupamentos com afinidade geoquímica natural (correlação) ou que estejam juntos por consequência de algum processo natural ou antrópico (Moita e Moita Neto, 1998).

Analisando as distribuições dos *scores* e as diversas associações mais significativas de

elementos nos quadrantes, verifica-se que o Mo, Pb e As, Th e Zr, agrupados por variância, apresentaram um grau de interdependência importante, assim como Cd, Cr, Fe, Al, Ti, Sc e V. Analisando apenas os *loadings*, este mesmo grupo está aglutinado preferencialmente pelas argilas (Al) e pelos óxidos/hidróxidos de Fe, que constituem materiais que por afinidades geoquímicas adsorvem os metais nos solos (Figura 6).

Figura 06. Análise de Componentes Principais balizando *loadings*. CTP 2

Observam-se agrupamentos por variância das profundidades podendo-se identificar associações geoquimicamente definidas que se aglutinaram naquelas seções indicadas (Figura 6). Denota neste caso, uma seção pedológica bem definida geoquimicamente, o que provavelmente está relacionado ao material parental. Este material deriva da Suíte Magmática Ipojuca, a qual possui em sua composição tais elementos. Assim, se destacam os níveis onde o Mo e o Pb estão mais concentrados, primeiramente na

camada mais basal (16,5 a 17 m), relacionada à composição do material geogênico, seguindo-se a concentração destes elementos nas camada mais superiores (1,5 a 0,5m), que mesmo não havendo enriquecimento do Mo, há um aumento nas concentrações deste elemento nas camadas de superfície e nas camadas mais basais, não ocorrendo o mesmo nas camadas intermediárias (16 a 1,0m) o que demonstra uma maior retenção nos níveis superiores (1,5 a 0,5). (Figura 7).

Figura 7. Grupos dos elementos relacionados aos níveis de profundidade do perfil pedológico, segundo a ACP no CTP2

Na Figura 6 se destacam os níveis onde o Mo está mais concentrado, nas seções mais superiores (1,5 a 0,5m), evidenciando uma concentração gradual, excetuando-se o nível mais superficial, próximo aos minerais lixiviados, como os molibdatos, por exemplo. A Figura 4 foi confeccionada a partir da observação dos padrões geoquímicos evidenciados pela Análise de Componentes Principais e estabelecendo relações entre associação dos elementos observados e aos níveis de profundidade do Perfil em questão.

Resultados e discussão

Segundo Andrews e Jones *in*: Stevenson (1964), o Mo apresenta uma alta mobilidade em ambientes ácidos e oxidantes, e muito baixas a imóvel em ambientes redutores. Nas camadas mais superficiais do perfil, mesmo em ambiente de mais alta mobilidade, observa-se na Figura 7, que o Mo mostra um comportamento evolutivo de crescimento, qualquer que seja considerado os valores de *background* do Al sem, entretanto, superar a unidade, ou seja, não há de fato um enriquecimento. O que ocorre é um pico na camada mais superficial com um valor de concentrações absolutas (Figura 2) superior a 5

ppm, o que está relacionado a algum evento pontual. A lixiviação está diretamente relacionada ao clima e à densidade pluviométrica da região. Outros estudos na Bacia do rio Tatuoca, como o de Moraes (2009) demonstram concentrações diferenciadas do Mo, evidenciando especificidade do local de coleta das amostras do estudo.

Comparando as concentrações absolutas do Mo tem-se uma caracterização importante, pois de acordo com a perspectiva de Andrews & Jones *in*: Stevenson (1964) este evidencia dois ambientes diferentes, de um lado, com características semelhantes a um ambiente oxidante que vai desde 16m até 4,0m, aproximadamente; e de outro lado, características de um ambiente redutor em dois momentos, no primeiro, na camada mais basal do perfil, e no segundo nas camadas mais superiores, de 4m a 0,5m.

É possível observar a partir da Análise de Componentes Principais (Figura 3) que no perfil CTP2 os elementos Al, Ba, Mg, Zr, Mn, Sr, Th, Ti, V, Y e Zn, apresentaram comportamento

razoavelmente similar nas camadas mais superficiais, enquanto que estes mesmos elementos apresentaram nas camadas mais basais uma concentração maior em relação a estes níveis, evidenciando desta forma comportamento decorrente da dispersão gradual a partir do material geogênico até as camadas superficiais, por efeitos pedogenéticos.

Entretanto, nas camadas mais basais do perfil CTP2, o Molibdênio apresentou concentrações significativas, tendo comportamento similar nas camadas mais superiores. Sendo assim, é possível dizer que o molibdênio não apresentou enriquecimento em comparação com os valores de *background* utilizados (Figura 8), mas apenas apresentou uma importante variação das concentrações médias nas camadas mais superiores do perfil, o que indica um processo local de retenção do elemento, sem ultrapassar a faixa de concentração esperada para solos.

Figura 8. Cálculo do Fator de Enriquecimento utilizando diferentes Agentes Normalizadores

Comparando as variações das concentrações do elemento com o Fator de Enriquecimento, verifica-se que o Mo apresenta-se sem enriquecimento ao se observar os gráficos da Figura 7 onde foram utilizado o normalizador Al com valores das camadas mais basais e os valores médios da crosta superior, FE de 0,6 e 0,03, respectivamente. Apresentam valores ainda menores quando se observam os teores do perfil e dos valores de *background* dos sedimentos de fundo do Rio Botafogo, com FE de 0,15 e 0,44, respectivamente.

Na ACP, o Mo e Pb, nos níveis 0,5m a 1m, 1,0m a 2,0m, 2,0m a 2,5m, apresentam uma significativa correlação. Esta situação foi bem visualizada através da análise linear comparada com a análise multivariada.

Na análise linear, apenas a partir do 1,5m até o 0,5m o Mo apresentou teores significativos em relação aos outros níveis onde as amostras foram coletadas. Mesmo havendo afinidade com o Chumbo até a profundidade 2,5m, apenas 1,0m depois o Mo apresentou aumento, o que

demonstra que o Mo pode ter sido influenciado por fatores externos ao ambiente pedogenético. No caso do perfil em questão, estes últimos elementos se concentraram nos horizontes mais superficiais do solo, o que pode provavelmente estar relacionado à adsorção dos mesmos por matéria orgânica, e que a tendência ao enriquecimento tenha sido devido a efeitos antropogênicos, tais como a contribuições de vapores de combustíveis fósseis decorrentes de veículos, embarcações, etc. e do emprego de biocidas na agricultura. Diante dos resultados analisados pode-se deduzir que o local de coleta das amostras já estava amplamente influenciado pela atividade agrícola, uso de embarcações e veículos que utilizam combustíveis fósseis (óleo diesel, gasolina e etc.), o que, além das dinâmicas ambientais locais como precipitação, concentração da matéria orgânica e as características inerentes às rochas vulcânicas, pode ter ocasionado até o momento destas coletas, o aumento significativo nos horizontes mais superficiais do perfil estudado, principalmente do Mo. Sob o prisma do Fator de Enriquecimento, o que denotaria alguma contaminação, este elemento-traço não apresentou valores enriquecidos de forma significativa que denote atenção especial (Figura 9).

A - Não enriquecido	(< 1)
B - Pouco enriquecido	(1 – 3)
C - Moderado	(3 – 5)
D - Moderadamente severo	(5 – 10)
E - Severo	(10 – 25)
F - Muito severo	(25 – 50)
G - Extremamente severo	(> 50)

Figura 09. Classificação baseada em Birch (2003) *apud* Lima (2008).

Desta forma, há uma grande diferença entre aumento pontual das concentrações médias de Mo e Enriquecimento do mesmo. O enriquecimento poderia remeter a algum nível de contaminação se este elemento tivesse apresentado valores superiores a 1,3, o que neste caso, não ocorreu. Entretanto, os valores significativos nos níveis superficiais, são importantes para ter como referência, no ponto coletado os valores de Mo antes da atividade industrial na Bacia do Rio Tatuoca.

Conclusões

Nas camadas mais basais do perfil CTP2, o Molibdênio apresentou concentrações significativas, tendo comportamento similar nas camadas mais superiores.

Em segundo plano os elementos: Zr, Be, Y, Na, Mo, Co, Mg, Pb e Cd. O Zn, Cu e Ni não apresentaram concentrações significativas nas camadas superiores, se destacando apenas o Mo, o qual apresentou valores mais importantes nas seções mais próximas da superfície.

Na análise linear, o Molibdênio apresentou um valor significativo apenas na camada mais superior.

Evidenciou um sutil aumento, entretanto, não o suficiente para caracterizar enriquecimento. Por outro lado, na análise multivariada, mostrou afinidade geoquímica com o Pb nos mesmos níveis superficiais.

É sugestivo admitir que eventos antropogênicos de baixa relevância ambiental influenciaram nos teores superficiais mais significativos de Mo. Embora não tenha apresentando efetivo Fator de Enriquecimento, este elemento, se concentrou de forma distinta nas citadas seções do perfil estudado. No entanto, na ausência de estudos que comprovem valores elevados deste elemento na Bacia do Rio Tatuoca, os valores analisados podem ter carácter pontual.

É sugestivo um monitoramento geoquímico para a área estudada, pois mesmo não havendo enriquecimento em relação a nenhum dos elementos analisados, houve concentrações absolutas mais destacadas para Mo nas camadas mais superficiais, mais expostas à ação antrópica em momento histórico anterior a atividade industrial nos pontos coletados. Tal situação pode configurar um quadro de agravamento ambiental em futuro próximo, considerando estar incluída em um local de intenso desenvolvimento industrial, como é o caso do Complexo Industrial Portuário de Suape.

O mapeamento e o monitoramento é de grande importância para o conhecimento da dinâmica ambiental local, para a formulação de ações mitigadoras no caso de haver situações de risco ambiental configurado, e finalmente para a conservação dos ecossistemas.

Agradecimentos

Ao departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco, pelo total apoio no que tange à realização da pesquisa, dentre os quais estão aí incluídos, o Laboratório de Geologia Ambiental, as salas de aula em perfeito estado, o corpo docente sempre prestativo em sanar as dúvidas.

A Equipe do Laboratório de Geologia Ambiental - LGGM, por ceder o espaço para a preparação e tratamento das amostras coletadas em campo.

Ao orientador da dissertação de mestrado, o Professor Edmilson Santos de Lima, por todo o incentivo à pesquisa e apoio na confecção da dissertação e dos artigos relacionados.

Ao Geólogo do Serviço Geológico do Brasil – CPRM, o Doutor Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima, por partilhar seu vasto conhecimento científico e empírico na temática Geoquímica Ambiental.

Ao Serviço Geológico do Brasil, pela disponibilização de cartas para consulta nas dependências de sua respectiva biblioteca.

A Bióloga Dra. Sônia Agostinho, do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco, por todo o apoio durante a confecção dos artigos.

Ao então coordenador da Pós-Graduação em Geociências do Departamento de geologia da Universidade Federal de Pernambuco, por todo o apoio e eficiência nas questões administrativas.

Aos colegas de mestrado, em especial Luciana de França, Ana Cláudia Marcondes, Marta Rêgo Barros e Herika Barbosa por estarem sempre presentes quando algumas questões pessoais e acadêmicas demandavam aconselhamento.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro no âmbito da análise geoquímica das amostras coletadas que foram enviadas ao laboratório de análises químicas GeoSol em Minas Gerais para detecção dos valores atômicos totais de 26 elementos com a utilização de espectrômetro de emissão atômica e pela bolsa de mestrado concedida durante todo o mestrado.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geociências por incentivar a pesquisa e a Ciência, através de Workshops e espaço para divulgação da produção científica dos pós-graduandos.

Referências

- Brady, N. C. 1989. Natureza e Propriedade dos Solos. The nature and properties”. Trad. Antônio B. Neiva Figueiredo Fº. 7ª ed. Rio de Janeiro.
- Cunha Filho, F.F. Nascimento, C.W.A. 2010. Metais pesados em solos de Pernambuco: Valores orientadores de referência, teores disponíveis e formas dos metais no solo. Universidade Federal Rural de Pernambuco- X Jornada de ensino, pesquisa e extensão – JEPEX,
- CETESB- Companhia Estadual do Estado de São Paulo. Valores de referência. Acesso em 10/05/2010. <http://www.cetesb.sp.gov.br/>
- EMBRAPA. 2006. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. 2. ed. EMBRAPA-SPI. Rio de Janeiro.
- Licht, O.A.B. 2001. A Geoquímica Multielementar na Gestão Ambiental. Identificação e Caracterização de Províncias Geoquímicas Naturais, Alterações Antrópicas da Paisagem, Áreas Favoráveis à Propescção Mineral e Regiões de Risco para a Saúde no Estado do Paraná. Tese de Doutorado. Universidad, Me Federal do Paraná.
- Lima, E.A. M. 2008. Avaliação da Qualidade dos Sedimentos e Prognóstico Geoquímico Ambiental da Zona Estuarina do Rio Botafogo, Pernambuco. Tese de Doutorado.
- Mason, B. 1971. Princípios de Geoquímica. São Paulo: Editora Polígono S.A.
- Moita Neto, J.M, Moita, G.M. 1998. Uma análise exploratória de dados multivariados. Química Nova 21, 467-469.
- Malavolta, Eurípedes. 2009. Micronutrientes e metais pesados. 21ª edição–São Paulo: DBO–Agrotecnologia. Editores associados Ltda. Revista eletrônica. Acessado em maio de 2010. Disponível em: <http://www.portaldbo.com.br/revistaagro/Default.aspx>
- Moura, M.C.S; Lopes, A.N.C; Moita, G.C; Moita Neto, J.M. 2006. Estudo Multivariado de Solos Urbanos na Cidade de Teresina. Química Nova 29, 429-435.
- Rohde, G.M. Geoquímica Ambiental e Estudos de Impacto. 2ª edição – São Paulo: Signus Editora, 2005. 157p: Il.
- Rose, A.W.; Hawkes, H.E.; Webb, J.S. Geochemistry in mineral exploration. 2ª ed. Academic Press. New York: Disponível em: <http://books.google.com/books>
- Stevenson, F. J. 1995. Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions. DOI: 10.1021/ed072pA93.6