

Avaliação geoestística de metais potencialmente tóxicos em solos urbanos, Paraná, Brasil

Os elementos traços são poluentes comuns nos solos urbanos, tornando importante a avaliação dos mesmos. O objetivo principal deste estudo foi investigar a concentração de elementos traços em solos urbanos na região industrial de Curitiba, no Estado do Paraná, e analisar a aplicabilidade da modelagem geoestatística para a avaliação do impacto ambiental gerado. Para a análise dos elementos traços, foram coletadas amostras de solo até uma profundidade de 20 cm e submetidas a uma digestão ácida, de acordo com o método 3050B. A identificação dos elementos traços foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica. Foi também analisada a textura do solo e os dados foram tratados com a técnica de análise composicional. Para o mapeamento geoestatístico, foi utilizado o software R com o pacote geOR. A variabilidade espacial dos dados amostrados foi analisada previamente, calculando os indicadores estatísticos clássicos. Os resultados indicaram uma distribuição aproximadamente normal do conjunto de dados, o que é desejável. Em seguida, o estimador clássico de Matheron foi usado para calcular o semivariograma experimental para várias direções. Nenhum efeito de anisotropia foi mostrado. O semivariograma foi modelado a três modelos teóricos: esférico, exponencial e gaussiano. Os resultados da validação cruzada do modelo esférico sugeriram que ele seria o melhor modelo entre os três testados. Finalmente, as estimativas dos metais em locais desconhecidos foram obtidas por krigagem ordinária. Em relação aos valores obtidos de metais e os padrões estabelecidos por normativa específica sobre qualidade dos solos, apenas um local teve concentrações de Ni acima do permitido, estando os demais metais adequados. O mapa gerado mostrou claramente a variação espacial dos elementos traços na área estudada. Os resultados são adequados e sugerem que o uso desta metodologia fornece contribuições significativas para a gestão de áreas contaminadas por diferentes elementos traço.

Palavras-chave: Avaliação do Impacto Ambiental; Monitoramento; Solos; Inferência Espacial; Elementos Traço.

Geostatistical assessment of trace metals in urban soils, Paraná, Brazil

Trace metals are common pollutants in urban soils thus making important the assessment of these pollutants. The main purpose of this study was investigated the concentrations of trace metals in urban soils in the industrial region of Curitiba, in the State of Paraná, Brazil and to examine the applicability of geostatistical modeling for assessing the environmental impact generated. For the analyses of trace elements, soil samples were collected at a depth of 0-20 cm and subjected to an acid digestion, in accordance with the 3050B method. The identification of trace elements was through the technique Spectroscopy of Optical Emission. The soil texture was also analyzed and the data were determined by the compositional analysis method. For the geostatistical mapping, it was used the software R, with the geOR package. The spatial variability of the sampled data was analyzed previously calculating the classic statistical indicators. The results indicated an approximated normal distribution of the data samples which is desirable. Then, the Matheron's classical estimator was used to compute the experimental semivariogram for several directions. No effect of anisotropy was shown. The semivariogram was fitted to three theoretical models: spherical, exponential and Gaussian. The results of cross-validation of spherical model suggested that it is the best model among the others. Finally, the predictions of metals at unknown locations were obtained by ordinary kriging. In relation to the values obtained of metals and the standard values of the Brazilian referee legislation of management of contaminated sites, only one site had Ni levels higher than is allowed and other metals were ok. The generated map shows clearly the spatial variation of trace metals in the studied area. The results are suitable and suggest that the use of this methodology provides significant contributions to management of contaminated areas by different trace metals.


Keywords: Environmental Impact Assessment; Monitoring; Soils; Spatial Inference; Trace Elements.


Topic: Engenharia Ambiental

Received: 05/08/2020


Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Approved: 27/09/2020

Maurici Luzia Charneviski Del Monego 
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/141042430292022>
<http://orcid.org/0000-0002-9093-3802>
maurici@utfpr.edu.br

Larissa Kummer 
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7892203021390255>
<http://orcid.org/0000-0002-8282-2045>
lkummer@utfpr.edu.br

Willian Hoffmann Hoffmann 
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3609845187064461>
<http://orcid.org/0000-0001-5283-542X>
william_dib@hotmail.com

Janaína de Fátima Gonzalez Munster Cicarello 
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1372306361544865>
<http://orcid.org/0000-0003-1177-2244>
janinha.cicarello@gmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2020.005.0032

Referencing this:

MONEGO, M. L. C.; HOFFMANN, W. J.; CICARELLO, J. F. G. M.; KUMMER, L.. Avaliação geoestística de metais potencialmente tóxicos em solos urbanos, Paraná, Brasil. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.11, n.5, p.339-351, 2020. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.005.0032>

INTRODUÇÃO

O bom entendimento do sistema solo é a chave para o sucesso individual e a harmonia ambiental de qualquer atividade humana que lida com a terra. A importância dos solos e dos sistemas pedológicos vem sendo cada vez mais reconhecida por líderes empresariais e políticos, pela comunidade científica e por todos aqueles que trabalham com a terra (BRADY, 2013).

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

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

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

Os elementos-traço, como o cobre, o cádmio, a prata, o arsênio, o cromo e o mercúrio, que são tóxicos a concentrações relativamente baixas, persistem no ambiente e podem se acumular em níveis que interrompem o crescimento das plantas e interferem na vida animal. Os detritos de atividades mineradoras e industriais e o lodo de esgoto são fontes de concentração de metais pesados potencialmente prejudiciais (KUMMER et al., 2013).

Para a detecção e quantificação dos elementos-traço, pode-se utilizar a técnica de espectroscopia de emissão usando Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES). Este é um método rápido, sensível e conveniente para a determinação de elementos, incluindo metais em solução. Todas as matrizes, incluindo

águas subterrâneas, amostras aquosas, resíduos sólidos, solos, lodos, sedimentos, dentre outros, necessitam de procedimentos de digestão das amostras antes de realizar as análises. A precisão e exatidão dos resultados obtidos utilizando este método são suficientes para a execução da maioria dos trabalhos analíticos (CSUROS et al., 2002).

As abordagens que têm sido utilizadas para a análise de dados ambientais, como a concentração de elementos-traço presentes em solos, não têm sido verdadeiramente esclarecedoras dos reais impactos sobre o ambiente (MONEGO et al., 2010). A metodologia geoestatística é uma técnica que está sendo utilizada com sucesso para a análise e caracterização da variabilidade espacial de propriedades do solo. Vem como uma alternativa para a resolução das dificuldades apresentadas, como elevados custos das campanhas de monitoramento, baixo volume de dados e tempo despendido para a execução de todas as análises necessárias (SABY et al., 2006).

A metodologia geoestatística pode ser usada em diversas áreas e muitas pesquisas integraram com sucesso o método: na medição da dependência espacial da chuva e da erosividade para o estado do Ceará (RIBEIRO FILHO et al., 2017); para estimar a temperatura média anual do estado da Bahia (ALMEIDA et al., 2017); na variabilidade espacial do bário na área com resíduos de perfuração de poços de petróleo (SOBRINHO et al., 2018); na avaliação da precisão posicional absoluta dos dados geoespaciais (SANTOS, 2017). Outros trabalhos aplicaram métodos geoestatísticos para prever o gradiente de distribuição de possíveis contaminações por metais em várias partes do mundo (CHEN et al., 2008; GARCÍA-LORENZO et al., 2012; FINZGAR et al., 2014; NEZHAD et al., 2014). In one of his works, Lado et al. (2008) showed the application of geostatistics to model the distribution of eight trace elements (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn). Lado et al. (2008) em um de seus trabalhos mostra a aplicação da geoestatística utilizada para modelar a distribuição de oito elementos-traço (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn).

No município de Curitiba, estado do Paraná, de acordo com o Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano no município, a Regional CIC localiza-se na porção oeste, fazendo divisa com os municípios de Campo Largo e Araucária. A área total da Regional é de 6.003 hectares, o que corresponde a 13,81% do território de Curitiba. Ela é composta por quatro bairros: Cidade Industrial de Curitiba - CIC, Augusta, São Miguel e Riviera. O CIC é o maior dos bairros, correspondendo a 68% da extensão territorial da Regional. Este bairro apresenta uma densidade populacional igual a 39,08 hab/ha, com cerca de 159.820 habitantes em 2010 (IPPUC, 2014).

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

De acordo com os dados socioeconômicos da Agência Curitiba (2010), em 2004 esse bairro apresentava um número de 818 indústrias, sendo que no ano de 2010 houve um aumento para 1560, refletindo em um crescimento de 91%. Além disso, este bairro contém estabelecimentos econômicos na

administração voltados em 31,49% para prestação de serviços, 46,18% para o comércio e 21,62% para o setor industrial (CURITIBA, 2010). Sendo o CIC uma região que abriga muitas indústrias do município de Curitiba, Paraná, esta foi escolhida dentre os outros bairros para a análise dos teores de elementos-traço e realização dos trabalhos de mapeamento geoestatístico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram coletadas 34 amostras georreferenciadas de solo do bairro CIC em Curitiba - Paraná, a uma profundidade de 0-20 cm (Figura 1).

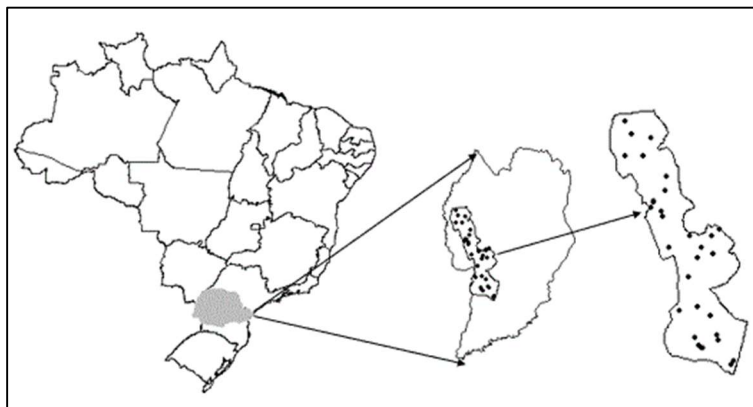


Figura 1: Localização da área de estudo.

As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas (2 mm) para obter terra fina seca ao ar (TFSA). Essas amostras foram analisadas no Laboratório de Análises de Solo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). A textura do solo foi determinada pelos métodos tradicionais de análise do solo (EMBRAPA, 1997). Para analisar os dados composicionais da granulometria, foi utilizado o pacote denominado “geoComp” desenvolvido por Martins (2010) e o pacote denominado “composições” desenvolvido por Pawlowsky-Glahn et al. (2004), que considera as variáveis espacialmente distribuídas. Optou-se por ser adequado para a análise de dados em proporções e que somam 100%.

Para as análises de elementos-traço, as amostras de solo passaram pelo processo de digestão ácida, de acordo com o método 3050B de Digestão Ácida de Sedimentos, Lodos e Solos, da Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1996). Utilizando um ICP-OES foram analisados seis metais potencialmente tóxicos: Cd (cádmio), Cr (cromo), Cu (cobre), Ni (níquel), Pb (chumbo) e Zn (zinco).

Uma vez obtidos os teores dos elementos-traço, foram seguidas as principais etapas da metodologia geoestatística para a análise, como sugere a literatura, utilizando o *software* R (R DEVELOPMENT CORE TEAM) e o pacote *geoR* (RIBEIRO JUNIOR et al., 2001): i) Primeiramente foram realizadas análises exploratórias dos dados; ii) em seguida os semivariogramas experimentais foram construídos e modelados; iii) foram utilizados métodos de ajuste dos modelos dos semivariogramas e a técnica de validação cruzada para a validação dos modelos dos semivariogramas; iv) foi utilizado o método de krigagem ordinário para o cálculo das estimativas (ISAKS et al., 1989; SOARES, 2000; CLARK et al., 2000; WACKERNAGEL, 2003).

A análise exploratória, como primeiro passo, consiste em fazer um diagnóstico do comportamento

dos dados disponíveis. Foi realizada uma análise estatística descritiva e espacial para o conhecimento do comportamento dos dados, características da distribuição, entre outros. Ainda na mesma etapa, verificou-se a existência da dependência espacial das grandezas em estudo. Uma vez detectava a existência de dependência espacial entre os dados, esta foi quantificada através do semivariograma. Esta função corresponde à metade da variância, ou seja, a semivariância, das diferenças entre os valores observados com a distância de separação entre esses pontos. A interpretação do semivariograma fornece o grau de continuidade espacial e modo de dispersão da variável usada na previsão espacial. O estimador clássico de semivariância de Matheron foi utilizado neste estudo, representado através da equação (CRESSIE, 1993):

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

Onde $\gamma(h)$ é o semivariograma, $Z(x_i)$ é o valor da concentração medido (valor amostral) na localização x_i , h é a distância entre as localizações e $N(h)$ é o número de pares de medidas distantes h entre si (CRESSIE, 1993; KITANIDIS, 1997). O semivariograma experimental foi calculado para várias distâncias.

Após a construção do semivariograma experimental, escolheu-se o modelo teórico dentre os modelos (esférico, exponencial e gaussiano) que melhor se ajustasse à conduta espacial dos dados. Para auxiliar na escolha do melhor modelo, foi realizada a técnica de validação cruzada. Essa técnica consiste em escolher o modelo que melhor represente o comportamento dos dados em função da menor estatística de erro. Nesse processo, cada uma das observações é temporariamente retirada do conjunto de dados e o seu valor é estimado utilizando as restantes, repetindo-se para todas as observações. Os valores estimados e os valores reais podem ser comparados (i) usando uma mesma análise estatística para esses dois conjuntos de dados e/ou (ii) efetuando uma análise estatística dos erros. Na análise estatística dos erros são habitualmente calculados os seguintes indicadores estatísticos: erro médio (ME); raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE), raiz quadrada da variância de krigagem média (RMKV), erro standardizado médio (MSE) e raiz quadrada do erro standardizado quadrático médio (RMSSE) dados, respectivamente pelas equações:

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

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)]^2} \quad (3)$$

$$RMKV = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma^2(x_i)} \quad (4)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{Z}(x_i) - Z(x_i)}{\sigma^2(x_i)} \right] \quad (5)$$

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

onde $\hat{Z}(x_i)$ é o valor estimado e $Z(x_i)$ o valor observado na posição x_i ; N é o número de observações estimadas; e $\sigma^2(x_i)$ é a variância da estimativa para o ponto x_i (ou variância do erro de estimação). Será desejável que ME seja próximo de zero, indicando que o estimador é não enviesado. O valor de REQM deve ser o menor possível, indicando que os valores das estimativas são próximos dos valores medidos. O valor de RVKM deve ser naturalmente o menor possível. Se as variâncias de krigagem forem precisas, então o valor de RESQM deve ser próximo de 1 (WACKERNAGEL, 2003).

Por fim, aplicou-se a interpolação por krigagem nos pontos não amostrados. Esse método de interpolação prevê não só um valor, mas também uma medida da incerteza associada a esse valor, havendo maior confiança nos dados estimados. Este valoriza a correlação dos dados em pequenas distâncias utilizando ponderadores que atribuem pesos maiores a observações que estão mais próximas. Ao final foi possível obter os mapas do gradiente de concentração para cada elemento-traço e a dispersão destes poluentes na região de estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição granulométrica, que pode expressar propriedades importantes do solo, incluindo a classificação do solo, é a textura do solo, sendo expressa pela proporção relativa de areia, silte e argila - exemplo típico da análise composicional (PEIXOTO et al., 2011; GRUNSKY, 2002). Os histogramas de frações de areia, silte e argila e o diagrama ternário (Figura 2) apresentam as composições amostradas. O silte foi o componente que teve o menor valor devido à distância dos pontos do vértice do diagrama. Neste diagrama, os pontos próximos ao vértice têm uma alta porcentagem desse componente e baixas proporções dos outros dois componentes. Existe uma proporção maior de argila e areia em relação ao silte. A análise composicional revela que as amostras de solo são predominantemente arenosas e argilosas. Essas características são importantes para avaliar o potencial de acúmulo de metais pesados no solo, uma vez que sua presença em solos arenosos é mais significativa, devido à possibilidade de lixiviação e alcance de águas subterrâneas.

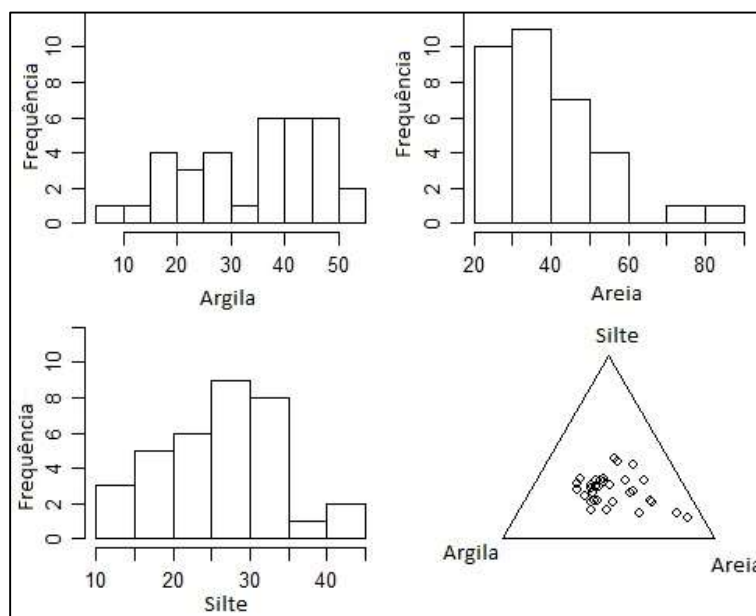


Figura 2: Distribuição de argila, areia, silte e o diagrama ternário.

Foram seguidas as etapas para a aplicação da metodologia geoestatística na análise dos seis metais:

Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A Tabela 1 apresenta a análise estatística descritiva para a concentração do elemento Cd, com o valor em mg kg^{-1} . Estes dados servem como base para identificar a possibilidade de realizar a interpolação e gerar o mapa geoestatístico.

Tabela 1: Estatística descritiva dos elementos - traço analisados (mg.kg^{-1}).

| Sumário | Cd | Pb | Cu | Cr | Ni | Zn |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Mínimo | 0.04 | 7.70 | 8.92 | 12.35 | 3.77 | 12.32 |
| Quartil inferior | 0.16 | 9.82 | 17.18 | 19.68 | 6.40 | 15.48 |
| Média | 0.19 | 12.85 | 20.50 | 25.28 | 10.24 | 26.39 |
| Quartil superior | 0.20 | 14.59 | 22.64 | 28.61 | 8.96 | 34.16 |
| Mediana | 0.18 | 11.78 | 19.13 | 25.26 | 7.28 | 24.32 |
| Máximo | 0.57 | 31.11 | 48.69 | 49.36 | 78.76 | 58.64 |
| Variância | 0.007 | 21.78 | 47.99 | 72.06 | 156.08 | 160.12 |
| Desvio padrão | 0.09 | 4.67 | 6.93 | 8.49 | 12.49 | 12.65 |
| Coeficiente de variação | 46.29 | 36.05 | 33.39 | 33.58 | 122.00 | 47.95 |
| Coeficiente de assimetria | 2.45 | 1.82 | 1.86 | 0.74 | 4.84 | 0.86 |
| Curtose | 9.15 | 4.62 | 5.73 | 0.47 | 23.63 | -0.21 |

O coeficiente de assimetria obtido foi de 2,45 e coeficiente de curtose foi de 9,15 (curva normal tendendo a ser mais afunilada). Observando o mínimo ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($0,57 \text{ mg kg}^{-1}$), verificou-se que o intervalo da amplitude é baixo, o que pode nos mostrar uma homogeneidade nos dados. Percebeu-se com isso um comportamento dos dados referente ao Cd próximo à normalidade, viabilizando a aplicação do método. Foram testados três modelos matemáticos para modelar os variogramas: o esférico, o exponencial e o gaussiano.

O gráfico de quartis, Figura 3 (I), mostra pontos próximos com valores similares, dando-nos evidências de que existe dependência espacial. Assim, parte-se para a quantificação da dependência espacial do fenômeno, que é feita através do variograma que pode ser observado na Figura 3 (II). A distância adotada, na qual foi observada correlação especial entre os dados, foi de 1500 m. O modelo escolhido para gerar o mapa das estimativas foi o esférico, escolhido com o auxílio da análise na validação cruzada.

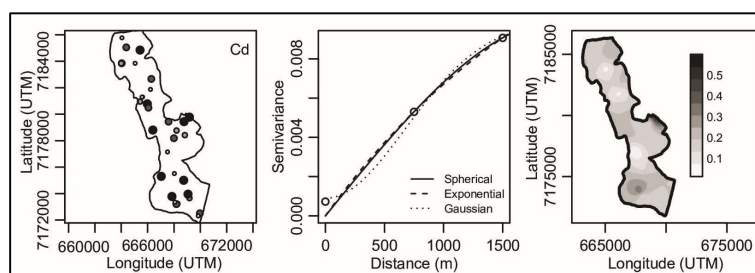


Figura 3: Da esquerda para a direita, os quartis do elemento Cd (I), semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados de Cd (II) e o mapa de previsão de distribuição de Cd usando o modelo esférico (III).

A Figura 3 (III) apresenta o mapa das estimativas do elemento Cd. A coloração clara indica uma menor concentração (cerca de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e a coloração mais escura, próxima a preto, indica concentrações mais elevadas (acima de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Observando o mapa das estimativas, pode-se perceber que na região central, mais à direita, encontram-se as maiores concentrações de Cd juntamente com um ponto mais isolado, ao sul. A Tabela 1 apresenta a análise estatística descritiva para a concentração do elemento Pb, com valores em mg kg^{-1} . O coeficiente de assimetria obtido foi de 1,87, e coeficiente de curtose com valor de 4,62 o qual se refere a uma curva mais larga.

Observando o mínimo ($7,70 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($31,11 \text{ mg kg}^{-1}$), verificou-se que o intervalo da amplitude mostra novamente uma homogeneidade nos dados e comportamento próximo à normalidade. A distância adotada para o variograma foi de 340 m. O gráfico de quartis (Figura 4 (I)) mostra pontos próximos com valores similares, confirmando a existência de dependência espacial. O variograma experimental e os modelos testados estão apresentados na Figura 4(II). Tanto o modelo esférico quanto o exponencial mostraram-se, a partir da análise de validação cruzada, possíveis de serem utilizados para gerar o mapa geoestatístico com parâmetros adequados.

O mapa foi gerado utilizando o modelo esférico (ver Figura 4 (III)). Esse mostra que na região de coloração clara há uma menor concentração (cerca de 10 mg kg^{-1}) deste elemento e a coloração mais escura, próxima a preto, indica concentrações mais elevadas (acima de 30 mg kg^{-1}). Neste mapa pode ser visualizado que na região central encontram-se os valores estimados de concentração de Pb mais altos.

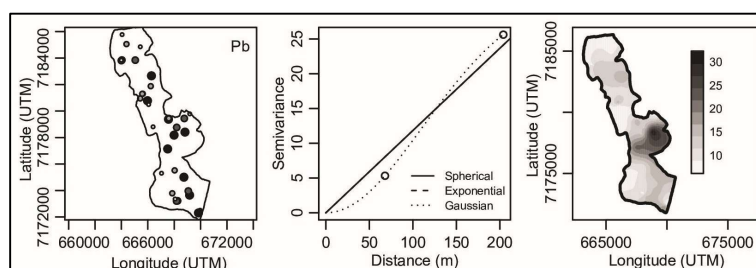


Figura 4: Da esquerda para a direita, os quartis do elemento Pb (I), semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados de Pb (II) e mapas de previsão de distribuição de Pb usando o modelo esférico (III).

A Tabela 1 apresenta a estatística descritiva para a concentração do elemento Cu, com valores em mg kg^{-1} . Verifica-se que há uma pequena assimetria semelhante ao metal anterior (Pb) com coeficiente de assimetria de 1,86. O coeficiente de curtose, com valor de 5,73, o que indica uma curva normal um pouco afunilada. Observando o mínimo ($8,92 \text{ mg kg}^{-1}$) e máximo ($48,69 \text{ mg kg}^{-1}$), novamente verificou-se que o intervalo da amplitude mostra homogeneidade nos dados.

Da mesma maneira, o gráfico de quartis (ver Figura 5 (I)) apresenta evidências de que existe dependência espacial, onde pode ser verificado que quartis que representam valores mais baixos estão mais próximos e quartis de valores mais elevados também seguem essa tendência. A distância adotada, onde foi observada correlação especial entre os dados, foi de 90 m. O modelo escolhido (exponencial) apresentou um *range* muito maior do que os outros modelos para interpolação do mapa e os valores mínimos e máximos mais próximos dos dados reais obtidos, verificado na Tabela 1. Esta escolha também foi confirmada pela validação cruzada.

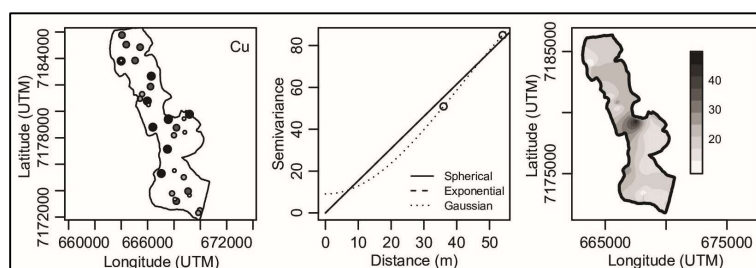


Figura 5: Da esquerda para a direita, os quartis do elemento Cu (I), semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados de Cu (II) e mapas de previsão de distribuição de Cu usando o modelo exponencial (III).

No mapa da Figura 5 (III) observa-se a variação de concentração de Cu estimada para esta região. A coloração clara indica uma menor concentração (inferiores a 20 mg kg⁻¹) e a coloração mais escura, próxima ao preto indica concentrações mais elevadas (acima de 40 mg kg⁻¹). A região com a coloração mais escura está localizada um pouco acima da central, uma área mais afunilada do mapa.

A Tabela 1 mostra a estatística descritiva para a concentração do elemento Cr, com valores em mg kg⁻¹. Verifica-se que há uma pequena assimetria na distribuição dos dados com coeficiente de assimetria de 0,74, e coeficiente de curtose, com valor de 0,47, e isso representa uma curva normal mais larga e de formato semelhante à gaussiana. Observando o mínimo (12,35 mg kg⁻¹) e máximo (49,36 mg kg⁻¹), verificou-se que o intervalo da amplitude é relativamente pequeno.

No gráfico do quartil, Fig. 6 (I), algumas evidências de dependência espacial. Para entender melhor a disposição dos dados para Cr, foram observados valores das variâncias para todas as distâncias associadas, através de uma análise mais detalhada do variograma. Verificou-se que, em alguns casos, distâncias muito pequenas apresentaram uma grande variação associada e distâncias maiores apresentaram variações menores. A distância adotada para o semivariograma foi de 1000 m. Os modelos testados para o semivariograma experimental são mostrados na Fig. 6 (II). O modelo esférico mostrou-se, de acordo com a análise de validação cruzada, adequado para gerar o mapa geoestatístico com parâmetros apropriados.

Na Figura 6 (III), a variação estimada na concentração de Cr para esta área. A cor clara indica concentrações mais baixas (menos de 20 mg kg⁻¹) e a cor escura, quase preta, indica concentrações mais altas (acima de 40 mg kg⁻¹). Observando o mapa das estimativas, as maiores concentrações de Cr podem ser vistas na região central, além de um ponto mais isolado no sul.

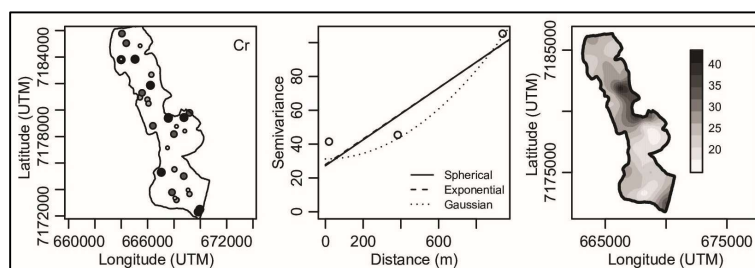


Figura 6: Da esquerda para a direita, os quartis do elemento Cr (I), semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados de Cr (II) e mapas de previsão de distribuição de Cr usando o modelo esférico (III).

Na Tabela 1 apresenta-se a análise estatística para a concentração do elemento Ni, com valores em mg kg⁻¹. Nota-se que há uma assimetria na distribuição dos dados com coeficiente de assimetria de 4,84, e coeficiente de curtose, com valor de 23,63, ou seja, uma curva normal bastante afunilada. Observando o mínimo (3,77 mg kg⁻¹) e máximo (78,76 mg kg⁻¹), verificou-se que o intervalo da amplitude é mais alto que os anteriores (Cd, Cu e Pb). Ainda assim, existe um comportamento próximo à normalidade, viabilizando a aplicação do interpolador.

O gráfico de quartis (Figura 7 (I)) nos dá, mais uma vez, evidências de que existe dependência espacial. A distância adotada, onde foi observada correlação especial entre os dados, foi de 1500 m. O variograma experimental foi modelado (ver Figura 7 (II)) e modelo adotado para gerar o mapa de estimativas

foi o esférico, com um *range* maior que os demais modelos e validação cruzada com os melhores resultados para a aplicação deste modelo. Assim como no caso do Cd, as maiores concentrações estão dispostas no canto central mais à direita do mapa, como pode ser visualizado na Figura 7 (III). O restante da região apresenta valores estimados inferiores a 20 mg kg⁻¹.

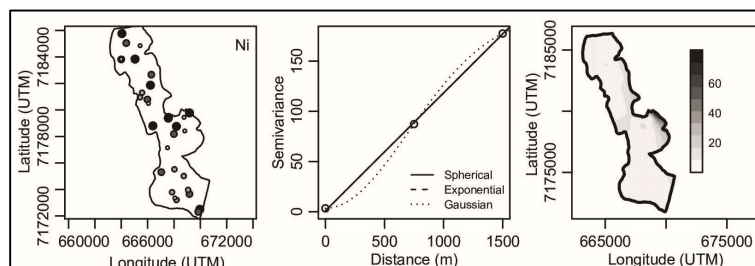


Figura 7: Da esquerda para a direita, os quartis do elemento Ni (I), semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados de Ni (II) e mapas de previsão de distribuição de Ni usando o modelo esférico (III).

É importante destacar que houve um ponto com teor de Ni acima dos valores estabelecidos por Brasil (2009) como “Prevenção” (valor = 30 mg kg⁻¹) e “Investigação para área agrícola” (valor = 70 mg kg⁻¹). Nesse ponto, sugere-se maior cuidado, pois, além dos valores elevados, o solo deste local é arenoso, atingindo 82% de areia em sua composição e apenas 7% de argila.

Nesse caso, o risco de lixiviação é muito grande. Este local está localizado entre uma rua pavimentada e uma vala, em frente a um condomínio industrial. As características do local de amostragem não explicam o valor encontrado, revelando que algum evento inesperado pode ter ocorrido para esse alto valor. A Tabela 1 apresenta uma análise estatística descritiva para a concentração do elemento Zn, com os valores em mg kg⁻¹. O coeficiente de assimetria obtido foi de 0,86, o menor valor dentre os metais anteriores. Já o valor de curtose foi menor que zero (-0,21), indicando uma curva mais larga que a gaussiana convencional.

O gráfico de quartis (Figura 8 (I)) confirma a existência de pontos próximos com valores similares, dando-nos evidências de que existe dependência espacial. Através dos valores de mínimo (12,32 mg kg⁻¹) e máximo (58,64 mg kg⁻¹). A distância de corte adotada para variograma, onde foi observada correlação especial entre os dados, foi de 380 m. Novamente o modelo esférico foi utilizado para gerar o mapa das estimativas.

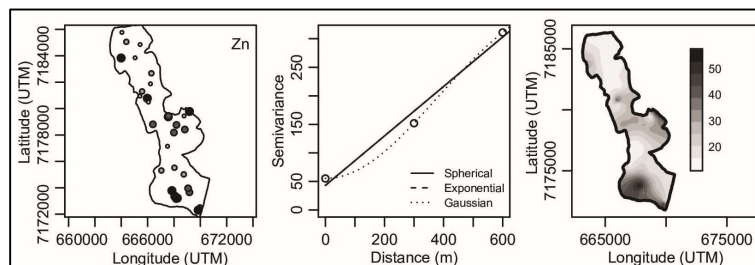


Figura 8: Da esquerda para a direita, os quartis do elemento Zn (I), semivariograma experimental omnidirecional e modelos ajustados de Zn (II) e mapas de previsão de distribuição de Zn usando o modelo esférico (III).

A Figura 8 (III) refere-se à variação de concentração de Zn estimada para esta região. A coloração clara indica uma menor concentração (abaixo de 20 mg kg⁻¹) e a coloração mais escura, próxima ao preto, indica concentrações mais elevadas (próximo a 50 mg kg⁻¹). Concomitantemente ao mapa de Ni e Cd, destaca-se a região central à direita com os maiores valores de concentração estimada de Zn. Além disso, uma grande

região inferior do mapa também apresentou valores elevados deste metal.

A avaliação visual dos mapas de incerteza mostra claramente a variação espacial dos elementos-traço na área estudada. As concentrações dos elementos traço estavam abaixo dos valores de prevenção e intervenção da Resolução Brasileira, que é usada como uma legislação de arbitragem no gerenciamento de locais contaminados (BRASIL, 2009).

Tabela 2: Concentração dos metais nas amostras de solo analisadas.

| Amostras | Cd (%) | Pb (%) | Cu (%) | Cr (%) | Ni (%) | Zn (%) |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Amostra 1 | 0.26 | 17.45 | 22.54 | 28.49 | 9.17 | 22.09 |
| Amostra 2 | 0.16 | 12.10 | 22.24 | 30.75 | 8.42 | 26.34 |
| Amostra 3 | 0.26 | 13.11 | 12.62 | 20.08 | 5.47 | 48.46 |
| Amostra 4 | 0.17 | 13.09 | 23.24 | 20.11 | 6.26 | 37.14 |
| Amostra 5 | 0.22 | 13.23 | 21.35 | 39.46 | 8.84 | 16.89 |
| Amostra 6 | 0.16 | 17.89 | 23.46 | 27.56 | 7.91 | 23.03 |
| Amostra 7 | 0.16 | 16.52 | 18.32 | 31.00 | 7.39 | 26.61 |
| Amostra 8 | 0.15 | 11.90 | 33.42 | 24.41 | 6.35 | 23.76 |
| Amostra 9 | 0.15 | 9.17 | 22.71 | 36.21 | 11.23 | 20.52 |
| Amostra 10 | 0.28 | 15.67 | 19.75 | 29.36 | 9.15 | 25.80 |
| Amostra 11 | 0.21 | 18.53 | 18.66 | 25.52 | 8.94 | 28.14 |
| Amostra 12 | 0.19 | 15.16 | 15.97 | 17.76 | 6.84 | 44.08 |
| Amostra 13 | 0.21 | 14.70 | 19.79 | 22.83 | 7.16 | 35.32 |
| Amostra 14 | 0.17 | 11.85 | 12.78 | 22.06 | 6.18 | 46.96 |
| Amostra 15 | 0.21 | 8.74 | 19.72 | 42.78 | 10.57 | 17.97 |
| Amostra 16 | 0.12 | 14.59 | 14.00 | 26.33 | 7.13 | 37.83 |
| Amostra 17 | 0.20 | 13.54 | 19.25 | 27.61 | 9.41 | 29.99 |
| Amostra 18 | 0.27 | 18.12 | 21.05 | 31.49 | 7.79 | 21.28 |
| Amostra 19 | 0.20 | 11.45 | 24.66 | 35.48 | 10.87 | 17.33 |
| Amostra 20 | 0.23 | 12.71 | 23.44 | 32.88 | 8.92 | 21.82 |
| Amostra 21 | 0.08 | 14.25 | 23.69 | 33.36 | 13.81 | 14.80 |
| Amostra 22 | 0.16 | 12.70 | 30.55 | 23.35 | 15.04 | 18.20 |
| Amostra 23 | 0.22 | 14.84 | 21.64 | 26.72 | 9.14 | 27.45 |
| Amostra 24 | 0.28 | 8.83 | 15.03 | 23.47 | 5.89 | 46.50 |
| Amostra 25 | 0.24 | 10.95 | 29.03 | 32.79 | 9.18 | 17.81 |
| Amostra 26 | 0.06 | 27.43 | 27.06 | 24.38 | 6.25 | 14.83 |
| Amostra 27 | 0.15 | 13.32 | 19.66 | 24.09 | 14.46 | 28.32 |
| Amostra 28 | 0.28 | 4.35 | 12.94 | 17.59 | 38.38 | 26.46 |
| Amostra 29 | 0.26 | 15.10 | 20.38 | 43.74 | 5.97 | 14.55 |
| Amostra 30 | 0.17 | 31.26 | 15.13 | 14.99 | 6.46 | 31.99 |
| Amostra 31 | 0.22 | 7.01 | 24.92 | 25.56 | 14.73 | 27.57 |
| Amostra 32 | 0.27 | 12.29 | 21.71 | 36.76 | 8.03 | 20.94 |
| Amostra 33 | 0.08 | 9.91 | 20.19 | 45.59 | 10.83 | 13.40 |
| Amostra 34 | 0.34 | 14.15 | 27.76 | 30.06 | 8.22 | 19.47 |

Embora de acordo com a legislação os valores estejam corretos, comparando todos os mapas obtidos, existe uma tendência de maiores concentrações estimadas na região central do mapa e menores concentrações na região superior. Para verificar a contribuição percentual de cada metal em relação ao conteúdo total, os dados foram normalizados (TOLOSANA-DELGADO et al., 2011). Há predomínio de Cr e Zn nas amostras, atingindo valores de até 48% para Zn (ver Tabela 2).

Embora esses dois metais estejam em proporções mais altas em relação aos outros, eles não representam risco, porque, em comparação com os valores da Resolução Brasileira que é usada como legislação para o gerenciamento de locais contaminados, os valores obtidos estão abaixo de os valores de "Prevenção", que são 75 mg kg⁻¹ para Cr e 300 mg kg⁻¹ para Zn (BRASIL, 2009).

A maior concentração dos elementos- traço pode estar associada a emissões veiculares e indústrias que possam ter contribuído para aumentar o nível desses metais nos solos urbanos analisados. Portanto,

mesmo a concentração de metais detectados sendo baixa, é importante fazer avaliações da qualidade do solo nas regiões urbanas para permitir o gerenciamento sustentável dos recursos urbanos. Os níveis elevados desses metais podem causar sérias ameaças à saúde da população e do meio ambiente (KUMMER et al., 2011).

CONCLUSÕES

Nosso estudo demonstra que a análise geoestatística pode fornecer boas estimativas de traços de metais muito valiosos para a avaliação de impacto ambiental. É um excelente veículo de tomada de decisão em relação à qualidade do solo, tanto na verificação quanto no monitoramento ambiental, sem grandes investimentos em amostragem. Tais mapas geoestatísticos permitiram uma melhor visão da dispersão dos traços de metais analisados.

Quanto ao aspecto legal das concentrações de metais pesados nos locais de amostragem, os valores encontrados foram quase todos abaixo dos valores estabelecidos pela legislação brasileira como 'Prevenção', sendo um indicativo da manutenção da qualidade do solo em relação a esses elementos tóxicos, mesmo sendo em uma região tipicamente industrial. A presença de Ni em concentrações superiores à legislação em apenas um ponto da região mostra uma situação pontual e deve ser investigada, principalmente por estar associada a altos níveis de areia, gerando preocupação com a possível contaminação das águas subterrâneas.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, S. L. H.; CAPELINI, V. A.; ROSAS J. T. F.; OLIVEIRA, G. D.; LIMA, J. S. S.; SILVA, S. A.. Geoestatística multivariada para a estimativa da temperatura média anual no Estado da Bahia, Brasil. *Revista Univap*, São José dos Campos, v.22, n.40, 2017. DOI:

<http://dx.doi.org/10.18066/revistaunivap.v22i40.1636>

BRADY, N. C.; WEIL, R. R.. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 420, de 28 de janeiro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília: DOU, 2009.

CHEN, T.; LIU, X.; ZHU, M.; WU, K. Z. J.; XU, J.; HUANG, P.. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China. *Environmental Pollution*, v.151, p.67-78, 2008. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.03.004>

CLARK, I.; HARPER, W. V.. **Practical Geostatistics**. Ohio: Ecosse North America LLC, 2000.

COSTA, J.. **Caracterização e constituição do solo**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

CRESSIE, N. A. C.. **Statistics for spatial data**. Iowa: John Wiley & Sons, 1993.

CSUROS, M.; CSUROS, C.. **Environmental sampling and analysis for metals**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

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

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.

FINZGAR, N.; JEZ, E.; VOGLAR, D.; LESTAN, D.. Spatial distribution of metal contamination before and after remediation in the Meza Valley, Slovenia. *Geoderma*, n.217-218, p.135-143, 2014. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.11.011>

FREIRE, G.. **Caracterização química, física e teores de elementos-traço em solos de diferentes ambientes no Rio Grande do Norte**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Semiárido, Natal, 2011.

- GARCÍA-LORENZO, M. L.; PÉREZ-SIRVENT, C.; MARTÍNEZ-SANCHEZ, M. J.; MOLINA-RUIZ, J.. Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, v.113, p.23-35, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.07.001>
- GRUNSKY, E. C.. **Statistical analysis in the geosciences**, In: ATKINSON, P. M.. *Encyclopaedia of Life Support Systems (EOLSS)*. Oxford: EOLSS Publishers, 2002.
- ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M.. **Applied Geostatistics**. New York: Oxford University Press, 1989.
- IPPUC. Instituto de Pesquisa Planejamento Urbano de Curitiba. **A Cidade que queremos**: Regional CIC. IPPUC, 2014.
- KABATA-PENDIAS, A.. **Trace elements in soils and plants**. 4 ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- KITANIDIS, P. K.. **Introduction to Geostatistics**: Applications in Hydrogeology. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R.. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.35, p.2005-2018, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000600017>
- KUMMER, L.; MELO, V. F.; BARROS, Y. J.. Lead and zinc in the structure of organic and mineral components of soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.37, p.438-449, 2013. DOI: <http://doi.org/10.1590/S0100-06832013000200015>
- LADO, L. R.; HENGL, T.; REUTER, H. I.. Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*, v.148, p.189-199, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.09.020>
- MARTINS, A. B. T.. **Análise geoestatística para dados composicionais**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- MONEGO, M. L. C. D.; RAMOS, P.; NEVES, M. V.. Avaliação de impacto ambiental de descargas de águas residuais usando uma metodologia geoestatística. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.15, n.3, p.57-68, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v15n3.p57-68>
- MOURA, R.; FIRKOWSKI, O. L. C. F.. **Dinâmicas intrametropolitanas e produção do espaço na Região Metropolitana de Curitiba**. Rio de Janeiro: Letra Capital, 2009.
- NEZHAD, M. T. K.; MOHAMMADI, K.; GHOLAMI, A.; HANI, A.; SHARIAT, M. S.. Cadmium and mercury in topsoils of Babagorogor watershed, western Iran: Distribution, relationship with soil characteristics and multivariate analysis of contamination sources. *Geoderma*, v.219-220, p.177-185, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.12.021>
- PEIXOTO, A. P. B.; SANTANA, T. V. F.; HISSA, H. R.; SILVA, E. F.; MACEDO, J. R.; CAPECHE, C. L.; OLIVEIRA, M. C. N.. Análise espacial de dados composicionais. In: RBRAS, 56; SEAGRO, 14. *Anais*. Maringá, 2011.
- PAWLOWSKY-GLAHN, V.; OLEA, R. A.. **Geostatistical analysis of compositional data**. New York: Oxford University Press, 2004.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R: A Language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2016.
- RIBEIRO FILHO, J. C.; SANTOS, J. C. N.; ARUAJO NETO, J. R.; LEMOS FILHO, L. C. A.; BRASIL, J. B.. Estimativa das erosividades anuais e mapeamento para o Estado do Ceará. *Revista Geonorte*, v.8, n.30, p.1-15, 2017. DOI: <http://doi.org/10.21170/geonorte.2017.V.8.N.30.1.15>
- RIBEIRO JUNIOR, P. J.; DIGGLE, P. J.. GeoR: a package for geostatistical analysis. *R-NEWS*, v.1, p.15-18, 2001.
- SABY, N.; ARROUAYS, D.; BOULONNE, L.; JOLIVET, C.; POCHOT, A.. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment*, v.367, p.212-221, 2006. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.028>
- SANTOS, A. S.; MEDEIROS, N. G.; SANTOS, G. R.; LISBOA FILHO, J.. Uso da Geoestatística na Avaliação da Acurácia Posicional Absoluta de dados Geoespaciais. *Boletim de Ciências Geodésicas*, v.23, n.3, p.405-418, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1590/s1982-21702017000300027>
- SOARES, A.. **Geoestatística para as Ciências da Terra e do Ambiente**. Coleção Ensino da Ciência e da Tecnologia. Lisboa: IST Press, 2000.
- SOBRINHO, N. M. B. A.; CEDDIA, M.B.; ZONTA, E.; MAGALHÃES, M. O. L.; FREITAS, F. C.; LIMA, E. S. A.. Spatial variability and solubility of barium in a petroleum well-drilling waste disposal area. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.190, n.228, p.1-11, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6566-x>
- TOLOSANA-DELGADO, R.; OTERO, N.; PAWLOWSKY-GLAHN, V.. Some Basic Concepts of Compositional Geometry. *Mathematical Geology*, v.37, n.7, p.673-680, 2005. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11004-005-7374-8>
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B**: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. USEPA, 1996.
- WACKERNAGEL, H.. **Multivariate Geostatistics: an introduction with applications**. Berlin: Springer Heidelberg, 2003.