



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS PROFESSORA CINOBELINA ELVAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PAULA NASCIMENTO ALVES

**VALORES DE REFERÊNCIA E ÍNDICES DE POLUIÇÃO DE METAIS PARA
SOLOS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA NO NORDESTE BRASILEIRO**

Bom Jesus - PI

2024

PAULA NASCIMENTO ALVES

**VALORES DE REFERÊNCIA E ÍNDICES DE POLUIÇÃO DE METAIS PARA
SOLOS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA NO NORDESTE BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias - PPGCA, Campus Professora Cinobelina Elvas - CPCE, da Universidade Federal do Piauí - UFPI, na área de concentração Ciência do Solo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias.

Orientador: Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat.

Coorientador: Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento.

Bom Jesus - PI

2024

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do Campus Professora Cinobelina Elvas Serviço de
Processamento Técnico

A474v Alves, Paula Nascimento.

Valores de referência e índices de poluição de metais para solos de uma bacia hidrográfica no nordeste brasileiro./ Paula Nascimento Alves. – 2024.

65 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias, Bom Jesus-PI, 2024.

Orientação: “Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat”.

1. Solo-metais. 2. Solo-qualidade. 3. Metais pesados.
I. Alves, Paula Nascimento. II. Boechat, Cácio Luiz.
III. Título.

CDD 631.42063

PAULA NASCIMENTO ALVES

**VALORES DE REFERÊNCIA E ÍNDICES DE POLUIÇÃO DE METAIS PARA
SOLOS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA NO NORDESTE BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, do Campus Professora Cinobelina Elvas, da Universidade Federal do Piauí, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias.

Área de Concentração: Ciência do Solo.

Linha de Pesquisa: Recursos Ambientais, Uso e Manejo do Solo e da Água.

Orientador: Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat.

Aprovada em: 18 de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat (UFPI)
Orientador

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento (UFRPE)
Coorientador

Prof^a. Dr^a. Karina Patrícia Vieira da Cunha (UFRN)
Examinadora externa à instituição

Prof^a. Dr^a. Maria Eugênia Ortiz Escobar (UFC)

Examinadora externa à instituição

Dedico esse trabalho a minha querida família e a todos que me ajudaram e estiveram ao meu lado nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre comigo, ouvindo minhas orações, atendendo aos meus pedidos de força, sabedoria e saúde para enfrentar todas as dificuldades e desafios da vida.

Aos meus pais, meus irmãos e o Carlos Eduardo que sempre me ajudaram, que me deram forças para enfrentar os problemas que surgiam e são essenciais na minha vida.

Ao meu orientador Cácio Luiz Boechat, pela sua paciência, compreensão e confiança depositada em mim, pelas suas contribuições teóricas e práticas para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos da pós-graduação que estiveram comigo me dando forças, apoio e sempre dispostos a me ajudar a enfrentar as dificuldades que apareciam durante pelo caminho.

Aos participantes do grupo de pesquisa MARS que me ajudaram nesse trabalho.

À Universidade Federal do Piauí (UFPI), ao Campus Professora Cinobelina Elvas (CPCE) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias (PPGCA) pela oportunidade de realizar o curso e a pesquisa. Aos professores do PPGCA por seus conhecimentos e experiências.

As professoras Karina Patrícia Vieira da Cunha, Maria Eugênia Ortiz Escobar e Juliana da Silva Barros pelas suas contribuições na banca de qualificação.

Ao professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento, por possibilitar a realização de análises no Laboratório de Química Ambiental do Solo da UFRPE.

À CAPES por me permitir realizar a pesquisa com a concessão da bolsa de mestrado.

E a todas as pessoas que estiveram ao meu lado e que me ajudaram de alguma forma.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	10
2	CAPÍTULO 1: REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1	Poluição do Solo.....	12
2.1.1	Metais.....	12
2.1.2	Dinâmica dos metais no solo.....	13
2.2	Valores de referência de qualidade.....	14
2.3	Avaliação de índices de poluição.....	16
2.4	Bacia Hidrográfica do Rio Gurguéia – PI.....	18
2.4.1	Informações gerais.....	18
2.4.2	Geologia e classes de solo.....	19
2.4.3	Usos da terra.....	19
	REFERÊNCIAS	21
3	CAPÍTULO 2: VALORES DE REFERÊNCIA E ÍNDICES DE ENRIQUECIMENTO DE METAIS EM SOLOS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA NO NORDESTE DO BRASIL.....	27
	RESUMO.....	27
3.1	INTRODUÇÃO.....	28
3.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	29
3.2.1	Área de estudo.....	29
3.2.2	Amostragem de solo e análise laboratorial.....	31

3.2.3	Determinação dos metais e controle de qualidade.....	33
3.2.4	Valores de referência de qualidade.....	34
3.2.5	Avaliação dos índices de poluição.....	34
3.2.6	Análises geoestatísticas.....	37
3.2.7	Análises estatísticas.....	38
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.3.1	Granulometria e atributos químicos.....	38
3.3.2	Valores de referência de qualidade para os metais em solos.....	40
3.3.3	Concentração de metais em solos sob diferentes usos e manejos.....	43
3.3.4	Avaliação dos índices de poluição.....	48
3.3.4.1	<i>Fatores de enriquecimento e contaminação.....</i>	48
3.3.4.2	<i>Índices de Risco Ecológico (IRE) e Potencial (IRP).....</i>	51
3.3.5	Variabilidade espacial dos metais nos solos.....	52
3.4	CONCLUSÕES.....	55
	REFERÊNCIAS.....	56

RESUMO GERAL

O solo é fundamental para todos os sistemas de produção e desempenha funções cruciais no ecossistema, impactando diretamente a sustentabilidade ambiental, a economia global e a qualidade de vida. Os metais ocorrem de forma natural no solo e suas concentrações são determinadas pela composição dos seus materiais de origem. Atividades antrópicas contribuem para o aumento da concentração desses elementos, gerando riscos ambientais. Conhecer as concentrações naturais no solo e estabelecer valores de referência é uma ferramenta crucial para o monitoramento de áreas suspeitas de contaminação. Aliado a isso, compreender o efeito dos diferentes usos e manejos do solo para o enriquecimento é importante para controle e prevenção de áreas em risco de contaminação. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo determinar as concentrações naturais, estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQs) e avaliar os índices de poluição de alguns metais nos solos de uma bacia hidrográfica no sul do Piauí, Brasil. Foram coletadas 115 amostras de solo em área sob vegetação natural (n=52), áreas sob desertificação (n=5) e diferentes usos da terra (urbanização (n=12), culturas anuais (n=13), culturas perenes (15) e floresta plantada (n=6)). Foram realizadas análises de fertilidade, granulometria e a extração dos metais pelo método de digestão 3051A (USEPA) seguido por determinação em ICP-OES. Os dados foram submetidos a estatísticas descritivas, multivariadas, avaliação de riscos ecológicos e geoestatística. As concentrações naturais da bacia, de forma geral, foram baixas comparadas a dados do Brasil e do exterior, consequentemente, os VRQs também foram baixos. Os solos das áreas antropizadas apresentaram incrementos de metais comparado ao solo vegetação nativa. Dentre os usos avaliados, áreas de desertificação e urbanas formam o grupo de maior concentração de metais. A bacia apresentou índices de enriquecimento mínimo, contaminação moderada, risco ecológico baixo a moderado e risco potencial baixo. Porém alguns locais nos diferentes usos apresentaram concentrações elevadas de alguns elementos com índices mais altos, sendo necessários estudos mais detalhados.

Palavras chaves: Uso da terra. Qualidade do solo. Contaminação. Metais pesados.

ABSTRACT

Soil is fundamental to all production systems and plays crucial roles in the ecosystem, directly impacting environmental sustainability, the global economy, and quality of life. Metals occur naturally in soil, and their concentrations are determined by the composition of the parent materials. Anthropogenic activities contribute to increased concentrations of these elements, creating environmental risks. Understanding natural concentrations in soil and establishing reference values is a critical tool for monitoring areas suspected of contamination. Additionally, comprehending the effect of different land uses and management practices on enrichment is important for controlling and preventing contamination risks. In this context, the present study aimed to determine natural concentrations, establish quality reference values (QRVs), and assess pollution indices of several metals in soils within a watershed in southern Piauí, Brazil. A total of 115 soil samples were collected from natural vegetation (n=52), desertified areas (n=5), and various land uses (urbanization (n=12), annual crops (n=13), perennial crops (n=15), and planted forest (n=6)). Fertility analyses, particle size distribution, and metal extraction using the 3051A digestion method (USEPA) followed by ICP-OES determination were performed. Data were subjected to descriptive and multivariate statistics, ecological risk assessment, and geostatistics. Overall, natural concentrations in the watershed were low compared to data from Brazil and abroad, resulting in low QRVs as well. Soils in anthropogenically impacted areas showed increased metal concentrations compared to native vegetation soils. Among the land uses evaluated, desertified and urban areas exhibited the highest metal concentrations. The watershed displayed minimal enrichment indices, moderate contamination, low to moderate ecological risk, and low potential risk. However, some sites in different land uses showed elevated concentrations of certain elements with higher indices, indicating the need for more detailed studies.

Keywords: Land use. Soil quality. Contamination. Heavy metals.

1 INTRODUÇÃO GERAL

O solo que é recurso natural básico e fundamental de um ecossistema, dinâmico e muito importante em processos e ciclos ecológicos, para a sobrevivência humana e para o desenvolvimento de alimentos de origem vegetal e animal, além de proteger as águas subterrâneas, formando um filtro contra a contaminação (Vital *et al.*, 2018). Para manter a qualidade do solo, é necessário o monitoramento em relação a degradação e à contaminação. Esses problemas que vem crescendo devido às mudanças nas formas de uso da terra e de atividades antrópicas decorrentes do crescimento populacional e da expansão do agronegócio (Ferreira *et al.*, 2020).

A contaminação do solo ocorre por poluentes orgânicos e inorgânicos, como metais pesados que são descartados no ambiente por diversas atividades antrópicas (Liu *et al.*, 2019; Guarda *et al.*, 2021). No Brasil, estudos sobre a contaminação do solo por metais em áreas influenciadas pelas atividades antrópicas evidenciaram que alguns desses elementos excederam os seus valores de referência por meio de atividades relacionadas com agricultura, urbanização e mineração (Brito *et al.*, 2020; Ramos *et al.*, 2020; Batista; Cabral, 2023; Zillioto *et al.*, 2023; Cardoso *et al.*, 2024).

Para avaliação de áreas suspeitas de contaminação por metais, é essencial conhecer suas concentrações naturais no solo (ou com mínima interferência humana) e estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQs) (CONAMA, 2009). Esse conhecimento é o primeiro passo para estabelecer o teor natural de um determinado elemento nos solos de uma região. Ele serve como base para comparar e identificar anomalias nas concentrações dos elementos no solo, ajudando a determinar se um solo está contaminado em relação ao seu estado natural. Além disso, esses dados são utilizados por órgãos de monitoramento ambiental para avaliar a qualidade do solo e identificar áreas que podem ter sido impactadas por atividades humanas (Rebêlo *et al.*, 2020).

Nas últimas décadas o Piauí vem sendo marcado com a expansão de fronteiras agrícolas, uso de fertilizantes e agroquímicos e novas tecnologias no campo, com destaque para a monocultura de grãos, agropecuária e fruticultura (Alencar *et al.*, 2021). Essa expansão agrícola ocorre principalmente ao longo de bacias hidrográficas, com riscos para os recursos naturais. A Bacia Hidrográfica do Rio Gurguéia (BHRG), a partir das atividades econômicas em seu curso, está sofrendo impactos negativos na qualidade ambiental do solo, da água e do

lençol freático, fazendo-se necessário estudos e o planejamento de manejos que possam mitigar esses problemas (Oliveira; Aquino, 2020).

Diante do exposto, considera-se de fundamental importância definir VRQs em bacias hidrográficas pois elas representam uma unidade fundamental de planejamento ambiental e de uso das terras. Além disso, é necessário compreender os efeitos que os diferentes manejos causam na qualidade ambiental, principalmente sobre a contaminação e poluição por metais no solo, que podem apresentar risco ecológico e humano.

A obtenção de conhecimentos sobre valores orientadores de qualidade e contaminação de metais é de grande relevância para planejar uma agricultura sustentável, aprimorando as práticas agrícolas e as formas de manejo da terra para proporcionar a qualidade ambiental e a segurança alimentar. Além disso, é fundamental na gestão ambiental de controle e prevenção das áreas em risco de poluição de metais e na realização de trabalhos futuros de remediação do solo em áreas contaminadas.

Nesse contexto, nossa hipótese é que o uso intensivo e o manejo inadequado do solo na região aumentam as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn e elevam os riscos ecológicos. O objetivo do presente trabalho foi determinar os teores naturais de metais, estabelecendo os valores de referência de qualidade (VRQs), avaliar os riscos ecológicos devido ao enriquecimento dos metais nos diferentes usos da terra e a distribuição espacial dos elementos ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Gurguéia.

2 CAPÍTULO 1

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição do Solo

As mudanças nas formas de uso da terra e atividades antrópicas têm contribuído para a poluição do solo por diversos poluentes, sendo os metais um dos principais e estão relacionados com a contaminação dos solos (Brito *et al.*, 2020). Os termos poluição e contaminação estão relacionados à presença de concentrações elevadas de substâncias comparadas às concentrações naturais no solo. A distinção entre eles está na capacidade dessas concentrações causarem danos à saúde e aos ecossistemas: se causarem, é poluição; se não, é contaminação (Lourenço; Nunes, 2019).

Existem vários tipos de contaminação no solo, destacando-se a contaminação por metais e metaloides. Esses contaminantes são resultado de fatores pedogenéticos e antrópicos que aumentam suas concentrações, tornando-os altamente tóxicos devido às suas propriedades específicas, podendo levar riscos para o ambiente e os seres vivos (Velázquez-chávez *et al.*, 2022).

2.1.1 Metais

Ao longo dos anos, houve várias discussões na comunidade científica sobre o termo correto para se referir aos metais, pois são chamados de elementos traços, metais pesados e elementos potencialmente tóxicos, denominações consideradas incorretas por alguns estudiosos (Pourret; Hursthouse, 2019). O termo adequado e que evita qualquer tipo de discussão é metal ou metaloide, conforme classificados na tabela periódica, caracterizados por suas propriedades metálicas, como raio atômico grande, alta densidade e propensão ao acúmulo. Entre os metais mais problemáticos do ponto de vista da saúde humana, animal e da

poluição ambiental estão o chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), prata (Ag), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn) e platina (Pt), além do metaloide arsênio (As). Esses elementos são considerados perigosos devido à sua persistência e incapacidade de degradação (Zaynab *et al.*, 2022).

Alguns dos elementos mencionados anteriormente, como Cu, Fe, Mn e Zn, desempenham papéis essenciais nos processos de desenvolvimento das plantas, mas apenas em pequenas quantidades, definidos como micronutrientes. Quando esses elementos têm suas concentrações elevadas, podem tornar-se tóxicos. Por outro lado, há metais presentes na composição de pesticidas como Cd, Pb, Hg que não oferecem benefício às plantas e mesmo em baixas concentrações apresentam efeito tóxicos que podem prejudicar o funcionamento delas (Ghori *et al.*, 2019).

Os metais no ambiente possuem ampla distribuição e são provenientes de fatores naturais através de processos pedogenéticos do solo, e por fatores antrópicos como por exemplo atividades urbanas e agrícolas (Hernández-Ramirez *et al.*, 2019). A partir dessas fontes, os principais elementos que podem ser inseridos no solo são: Pb, Zn, As, Ni, Cd, Hg, Cr, Cu, Fe, Mn (Silva *et al.*, 2019). A maioria desses elementos, quando presentes em concentrações elevadas, causam problemas ao solo e aos seres vivos devido à sua toxicidade e dificuldade de degradação. Eles interagem com o sistema do solo, modificando suas propriedades (Essien *et al.*, 2019; Ramos *et al.*, 2020), o que justifica uma preocupação significativa em relação ao ecossistema e à saúde humana (Keshavarzifard *et al.*, 2019).

2.1.2 Dinâmica dos metais no Solo

O impacto dos metais no ambiente depende de processos, que determinam como eles interagem e se comportam no ecossistema, como solubilidade e biodisponibilidade. A solubilidade refere-se às reações de dissolução e precipitação que influenciam a atividade do elemento na solução do solo. Já a biodisponibilidade diz respeito à fração do elemento contaminante disponível para os organismos, afetando sua capacidade de causar efeitos tanto positivos quanto negativos (Ochoa *et al.*, 2022).

A disponibilidade dos elementos está associada aos atributos químicos e físicos do solo, como pH, carbono orgânico total (C.O.T), capacidade de troca de cátions (CTC), condutividade elétrica (CE), textura, entre outros. Essas características são determinantes na

especiação química do elemento e são influenciadas por fatores edafoclimáticos. São parâmetros essenciais para avaliar o grau de contaminação do solo por metais e discutir estratégias de remediação (Zhong *et al.*, 2020).

Outro processo que está relacionado ao efeito que os metais podem apresentar aos organismos é o de bioacumulação. Ele ocorre quando os organismos absorvem metais no ambiente em que vivem e esses metais se acumulam nos seus tecidos. Essa acumulação ocorre devido persistência ambiental dos metais e à habilidade de se concentrar em níveis mais elevados nos organismos do que no meio circundante (Hu *et al.*, 2019). Neste contexto, Wang *et al.* (2021) apontam que os metais em áreas contaminadas possuem tendência a acumular-se em seres vivos e consequentemente ocorre a transferência desses elementos através da cadeia alimentar por meio da ingestão. Isso destaca a contaminação por metais como risco para a saúde humana e não só apenas um risco ecológico.

Em áreas com alto grau de mecanização agrícola, cultivo intensivo, muito tempo de abertura e uso frequente de fertilizantes, podem apresentar níveis elevados de metais no solo, principalmente nas camadas superficiais permanecendo por tempo indeterminado (Filizola; Souza; Gomes, 2006) acumulando-se no solo (Rebêlo *et al.*, 2020), plantas (Zhao *et al.*, 2022) e recursos hídricos (Daltro; Anjos; Gomes, 2020).

Nesse contexto, as preocupações com os impactos ambientais e com segurança alimentar, decorrentes da expansão agrícola e urbana, vem aumentando (Conteratto; Martinelli; Oliveira, 2020). Assim, estudos de análise de metais em solos (Brito *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2022; Cardoso *et al.*, 2023; Cardoso *et al.*, 2024) estão mais recorrentes e voltados para investigar as concentrações naturais, contaminação, riscos ambientais e efeitos potencialmente tóxicos para as plantas e animais. Esses estudos objetivam obter informações relevantes para compreender os riscos que os metais apresentam para o ambiente e para a segurança alimentar, e contribuir para soluções que possam minimizar os impactos causados, melhorando a qualidade ambiental e a oferta de alimentos de forma mais sustentável.

2.2 Valores de referência de qualidade

As concentrações dos metais que são encontrados em solos com mínima ou pouca interferência antrópica são considerados os teores naturais que refletem as características

geológicas e de formação de determinado local, estado, região ou país, e são usados na geoquímica ambiental para distinguir os teores naturais dos teores elevados que podem apresentar risco de contaminação (Sun *et al.*, 2019). Nesse contexto estudos para obter as concentrações naturais e estabelecer os valores de referência próprios de cada região para que haja o controle das suas concentrações no ambiente, possibilite a avaliação dos impactos das atividades antrópicas, bem como identificar as fontes desses elementos no solo e os possíveis focos de contaminação (Zhang; Wang, 2020).

Em diversos países, os órgãos reguladores estabelecem padrões de qualidade do solo e valores de orientação para a presença de substâncias químicas e desenvolvem diretrizes de gestão ambiental para áreas contaminadas por essas substâncias devido às atividades humanas (Fernandes *et al.*, 2020). No Brasil, o órgão regulador que estabelece esses critérios é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que estabeleceu a partir da sua Resolução nº 420 / 2009, de 28/2009 valores orientadores de qualidade do solo: Os Valores de Referência de Qualidade (VRQs), que indicam a concentração natural de determinado elemento químico em solos com mínima ou nenhuma interferência antrópica; Valores de Prevenção (VP) que indicam a necessidade de atenção e controle em um determinado local; e Valores de Intervenção (VI) indicam a possibilidade de riscos potenciais aos organismos e ao ambiente, sendo necessária ações de remediação.

O CONAMA determina que os VRQs devem ser estabelecidos por cada estado, pois o Brasil possui um território extenso com diferentes tipos de biomas, solos, relevos, e regiões que não permitem um padrão nacional, obtendo assim valores regionais mais detalhados e precisos. No Brasil há estudos realizados de estabelecimento de VRQs por estados como São Paulo (Nogueira *et al.*, 2018), Pernambuco (CPRH, 2014), Rio Grande do Sul (Althaus *et al.*, 2018), Minas Gerais (Souza *et al.*, 2015), Pará (Fernandes *et al.*, 2018), Bahia (Cardoso *et al.*, 2023), Paraíba (Almeida Júnior *et al.*, 2016), Rio Grande do Norte (Preston *et al.*, 2014) e Piauí (Boechat *et al.*, 2020) objetivando contribuir para o avanço em pesquisas de monitoramento, controle e prevenção em áreas contaminadas principalmente por ações antrópicas nos respectivos estados.

A utilização de um único VRQ por estado pode levar a interpretações incorretas devido à complexidade e variabilidade pedológica dos estados brasileiros. Por isso, é fundamental estabelecer VRQs em diferentes escalas para um manejo adequado dos solos. No estado do Piauí, a diversidade das características geológicas criou diferentes tipos de solo que afetam a distribuição dos metais. Essas variações geológicas resultaram na formação de três categorias distintas para a concentração de metais: baixos, altos e intermediários. Em vez de

aplicar um único VRQ para todo o estado, foram estabelecidos VRQs por mesorregiões que são escalas menores. Essa abordagem permite um manejo mais preciso e adequado dos solos, considerando as variações geológicas e a distribuição de metais no Piauí (Boechat *et al.*, 2020).

Dentro do estudo em diferentes escalas está o estabelecimento de VRQ em bacias hidrográficas e microbacias que são fundamentais para o planejamento do uso da terra, porque todas as atividades realizadas em sua área afetam a qualidade e quantidade da água que escoam para os corpos d'água (Brito *et al.*, 2020; Cardoso *et al.*, 2023). Estudar e planejar nessas unidades menores permitem uma análise mais detalhada e específica dos problemas ambientais e das condições locais. O conhecimento adquirido e as práticas de sucesso podem ser aplicados por toda a bacia, melhorando a gestão ambiental de toda a região.

2.3 Avaliação de índices de poluição

A partir de estudos que estabelecem VQRs para metais em determinada região, surgem trabalhos focados em obter informações sobre a contaminação e o enriquecimento desses elementos devido a atividades antrópicas. Esses trabalhos auxiliam na gestão de áreas contaminadas, utilizando métodos que classificam a intensidade da contaminação e associam os riscos à saúde humana e ao meio ambiente (Domingos; Castilhos, 2019).

Para caracterizar o risco de contaminação de uma área por metais no solo e identificar locais potencialmente contaminados são utilizados vários métodos de avaliação, que levam em consideração os valores totais dos metais e os VRQs: Fator de Enriquecimento (FE), método eficiente para avaliar o ambiente em relação ao enriquecimento dos elementos possibilitando a avaliação do grau de intensidade das atividades antrópicas; Fator de Contaminação (FC) - estima a contaminação do solo em relação às concentrações de metais, considerando fatores que possibilitam identificar o impacto de contaminação por ações antrópicas; Índice de Risco Ecológico (IRE) - quantifica o risco ecológico considerando a concentração de cada metal e os fatores de toxicidade associados; Índice de Risco Ecológico Potencial (IRP) - além do risco ecológico, também considera o risco potencial para a saúde humana e o meio ambiente, abrangendo uma avaliação mais ampla dos impactos dos metais presentes no solo (Kumar *et al.*, 2019; Liao *et al.*, 2021; Zhao *et al.* 2022).

Esses métodos são determinados a partir de equações e são classificados de acordo com alguns critérios estabelecidos: O FE é calculado a partir da comparação dos valores dos metais com Fe como elemento normalizador (Liao *et al.*, 2021).

$$FE = [(\text{metal/ Fe}) \text{ amostras de solo}] / [(\text{metal/ Fe}) \text{ valor de referência}]$$

A classificação do grau de enriquecimento é determinada a partir dos critérios a seguir (Guzmán-Morales *et al.*, 2019): > 50 = Enriquecimento extremamente severo; $25 - 50$ = Enriquecimento muito severo; $10 - 25$ = Enriquecimento severo; $5 - 10$ = Enriquecimento moderado a grave; $3 - 5$ = Enriquecimento moderado; $1 - 3$ = Enriquecimento menor; e < 1 = Sem enriquecimento.

O FC é definido pela equação:

$$FC = C_i / C_r$$

Em que C_i é o valor da concentração do elemento na amostra de solo e C_r é o seu valor de referência. É classificado de acordo com os critérios a seguir: $FC < 1$ = contaminação baixa; $1 < FC \leq 3$ = contaminação moderada; $3 < FC \leq 6$ = contaminação alta; e $FC > 6$ = contaminação muito alta (Hakanson, 1980; Keshavarzi; Kumar, 2018).

O IRE e o IRP são determinados pela fórmula descrita em Zhao *et al.* (2022):

$$IRE = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_f^i$$

$$IRP = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_i / C_n$$

Em que C_i é o valor total medido do elemento i no solo (mg kg^{-1}), C_n é o valor de referência correspondente do elemento, T_r^i é o coeficiente de toxicidade do elemento, $\sum_{i=1}^n$ é o índice de risco ecológico de fator único (REI) do elemento no solo.

Os critérios de classificação do IRE e IRP são classificados da seguinte forma: - **REI** = $\sum_{i=1}^n < 40$ baixo risco; $40 \leq \sum_{i=1}^n < 80$ risco moderado; $80 \leq \sum_{i=1}^n < 160$ risco considerável; $160 \leq \sum_{i=1}^n < 320$ alto risco; e $\sum_{i=1}^n \geq 320$ risco muito alto; - **RI** < 150 = baixo risco; $150 \leq RI < 300$ = risco moderado; $300 \leq RI < 600$ = risco considerável; $RI \geq 600$ = risco muito alto (Chai *et al.* 2017; Huang *et al.* 2018).

Estudos internacionais têm investigado o enriquecimento e a contaminação de solos a partir desses índices de poluição (Guo *et al.*, 2019; Guzmán-Morales *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2019; Zhang; Wang, 2020; Zhong *et al.*, 2020; McDowell, 2022; Zhao *et al.*, 2022; Aytóp *et al.*, 2023). No Brasil, há pesquisas em áreas contaminadas usando os métodos de avaliação (Ramos *et al.*, 2020; Reis *et al.*, 2020), além de estudos em escala de bacias hidrográficas (Brito *et al.*, 2020; Cardoso *et al.*, 2024). Esses estudos têm o objetivo de identificar e quantificar contaminantes, avaliar impactos ambientais, determinar fontes de contaminação, desenvolver métodos de remediação, avaliar riscos à saúde, planejar e gerir ambientalmente as áreas afetadas, e monitorar mudanças ao longo do tempo. Esses objetivos são fundamentais para proteger o meio ambiente e a saúde pública.

2.4 Bacia Hidrográfica do Rio Gurguéia - PI

2.4.1 Informações gerais

A bacia hidrográfica do rio Gurguéia (BHRG) está localizada no sul do Piauí e se divide em alto, médio e baixo curso do rio, atingindo uma extensão de 532 km e uma área de cerca de 48.830 km², sendo a segunda maior bacia do Estado, com área de drenagem que engloba 33 municípios, e sua nascente fica entre as serras de Alagoinha e Santa Maria, no município de Corrente (Oliveira; Aquino, 2020).

Apresenta condições climáticas variando de quente e úmida, com chuvas de verão, a semiárida com uma estação chuvosa curta e precipitação média variando de 700 mm a 1.100 mm, com chuvas entre outubro e abril, e um período seco entre maio e setembro (ANA, 2019; Lima; Andrade Junior, 2020). O índice de aridez da bacia predomina o semiárido (64,4%) na região Norte e Centro-Sudeste, e em seguida o subúmido seco (35,6%) ocorrendo nas regiões Centro-Norte e Sudoeste, e as temperaturas médias anuais variam de 26,5 °C a 27,5 °C, com picos de temperaturas elevadas, ultrapassando os 40 °C, sendo registrados entre os meses de agosto e novembro (Oliveira; Aquino, 2021).

O clima quente, úmido e semiárido da região se relaciona com o tipo de vegetação na área, com predomínio de campos de Cerrado com vegetação arbustiva, herbácea e árvores de pequeno porte de troncos retorcidos, baixa densidade e bem espaçadas entre si. Além do

Cerrado, há também a presença de vegetação típica da caatinga e alguns locais de ecotono de Cerrado e Caatinga (Rimá *et al.*, 2022).

2.4.2 Geologia e classes de solo

A bacia é constituída de rochas sedimentares, onde na sua parte norte e centro há predominância de rochas com formação de constituintes da bacia do Parnaíba, e na parte sul há presença de siltitos, arenitos e conglomerados que se associam a bacia do rio São Francisco (Morais; Sales, 2017). Há uma diversidade de materiais geológicos que incluem uma maior ocorrência de rochas sedimentares como arenitos, conglomeráticos, intercalados por siltitos, folhelos, argilitos, calcários provenientes do Grupo Serra Grande, Formações Longá, Poti e Pimenteiras, Grupo Urucuia. Além disso, há menores ocorrência de depósitos coluviais-eluviais e aluviais, rochas metamórficas e ígneas, como xistos, filitos, migmatitos, ortognaisses e paragnaisses que refletem na complexidade geológica da bacia (Silva *et al.*, 2021).

Encontra-se ainda a presença de aquíferos com ocorrência de sedimentos clásticos de médios a grosseiros e alguns conglomeráticos (Oliveira; Aquino, 2021). Na região há variação de relevo suave ondulado a plano apresentando uma baixa taxa de declividade facilitando o avanço da produção de grãos e a expansão da agricultura mecanizada, principalmente no alto-médio Gurguéia onde apresentam superfícies aplainadas, chapadas, planaltos, escarpas e planícies fluviais (Oliveira; Aquino, 2021).

Ao longo da bacia predominam as classes de solo Latossolo Amarelo e Vermelho-amarelo apresentando textura média com muita argila e apresentam menor fator de erodibilidade. Na região sul há maior presença dos Neossolos Quartzarênicos e Litólicos caracterizados por textura arenosa com finos grãos de quartzo, pouca argila, baixa capacidade de retenção de umidade e acentuada drenagem e com fatores de erodibilidade médios e altos. Em menor ocorrência estão os Plintossolos Pétricos, Argissolos Vermelho-amarelo, Chernossolos Argilúvicos e Gleissolos Distróficos (Oliveira; Aquino, 2020).

2.4.3 Usos da terra

A BHRG é um dos pólos do desenvolvimento agrícola que faz parte da fronteira de expansão com cultivo agrícola de grãos (Silva *et al.*, 2021). Um levantamento sistemático para produção agrícola, feito pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017) e demonstrado por Oliveira e Aquino (2020), destaca que os principais produtos da microrregião do Alto-Médio Gurguéia são milho, feijão e soja nos planaltos e chapadas, e nas áreas baixas a agricultura familiar para diversas culturas. Destacam ainda que houve uma expansão e uma maior concentração de atividades antrópicas na região do Alto Gurguéia, que fica entre os municípios de Corrente e Gilbués. Além disso, a região possui um potencial significativo para a expansão da fruticultura principalmente na parte central e superior da bacia, bem como o aumento de pastagens e atividades urbanas (Oliveira; Aquino, 2020; EMBRAPA, 2022).

Na BHRG encontra-se uma parte do Núcleo de Desertificação de Gilbués, que devido ao desmatamento, uso intensivo do solo, mineração, fatores climáticos e geológicos, tornou-se uma área com processo de degradação severa. A maioria dos solos são suscetíveis à erosão, com grandes perdas do solo e de camadas superficiais, e ao processo de desertificação (Morais; Sales, 2017; Silva *et al.*, 2021).

Estudos realizados por Oliveira e Aquino (2021) na referida bacia apontam que a expansão do agronegócio vem crescendo em larga escala provocando mudanças de uso da terra causando impactos negativos devido a várias atividades antrópicas, principalmente usos e manejos inadequados do solo. Essas autoras destacam que a expansão do agronegócio na produção de grãos está afetando seus recursos naturais, decorrentes do desmatamento para cultivo de culturas anuais e para pastagem. Abordam ainda que há processos de degradação, comprometendo a qualidade do ambiente e tornando-o mais susceptível a processos erosivos, bem como na qualidade da água, alterando a dinâmica fluvial e causando assoreamento no rio. Nesse contexto, torna-se necessário investigar as concentrações naturais de metais em solos na bacia do rio Gurguéia e compreender como essas mudanças de uso da terra afetaram a dinâmica de metais nesses solos.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, P. G.; ESPÍNDOLA, G. M.; FAÇANHA, A. C. F.; NAZARÉ, M. N. A. A. Semiárido piauiense: expansão da cajucultura e transformações no território. **Revista Geográfica de América Central**, v. 1, n. 68, p. 413-443, 2021.

ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P.; BARROS, F. M. R. Background and reference values of metals in soil from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p.1-13, 2016.

ANA - Agência Nacional de Águas. **Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Gurguéia**. Brasília: ANA, 2019. Disponível em: <https://dspace.ana.gov.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/8193>. Acesso em: 15 ago. 2023.

ALTHAUS, D.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; SILVA, K. J.; BISSANI, C. A.; FELISBERTO, R. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 0160418, 2018.

BATISTA, D. F.; CABRAL, J. B. P. Avaliação qualitativa dos níveis de contaminação por elementos potencialmente tóxicos na bacia do ribeirão Santo Antônio em Iporá-GO. **Geoambiente**, n. 45, p. 24-42, 2023.

BEZERRA, A. K. L.; REIS NETO, A. F.; ANDRADE, M. O. Cidadania ambiental e participação popular: efetividade da legislação ambiental em um parque de energia solar no piauí. **Revista de Direito da Cidade**, v. 13, n. 1, p. 207-230, 2021.

BOECHAT, C. L.; DUARTE, L. S. L.; SENA, A. F. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B.; BRITO, A. C. C.; SARAIVA, P. C. Background concentrations and quality reference values for potentially toxic elements in soils of Piauí state, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, p. 723-734, 2020.

BRITO, A. C. C.; BOECHAT, C. L.; SENA, F. S. S.; DUARTE, L. S. L.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B.; SARAIVA, P. C. Assessing the Distribution and Concentration of Heavy Metals in Soils of an Agricultural Frontier in the Brazilian Cerrado. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, n. 8, p. 1-15, 2020.

CARDOSO, K. M.; BOECHAT, C. L.; NASCIMENTO, C. W. A.; ESCOBAR, M. E. O.; SILVA, D. G.; LINS, S. A. S.; OLIVEIRA, R. L.; MORAIS, P. G. C. Watershed-scale

assessment of environmental background values of soil potential toxic elements from the Caatinga and Atlantic forest ecotone in Brazil. **Chemosphere**, v. 338, p. 139394, 2023.

CARDOSO, K. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; LINS, S. A. S.; NASCIMENTO, C. C.; OLIVEIRA, R. L.; SILVA, D. G.; MORAIS, P. G. C.; BOECHAT, C. L. Assessing ecological risks and spatial distribution of potentially toxic elements in soils from anthropized environments in a watershed at the caatinga-Atlantic forest ecotone in Brazil. **Environmental Research**, v. 249, p. 118423, 2024.

CHAI, L.; LI, H.; YANG, Z.; MIN, X.; LIAO, Q.; LIU, Y.; MEN, S.; YAN, Y.; XU, J. Heavy metals and metalloids in the surface sediments of the Xiangjiang River, Hunan, China: distribution, contamination, and ecological risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 874-885, 2017.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Avaliação de Risco Ecológico (ARE) - Áreas Contaminadas**. Norma Técnica. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. n. 132. São Paulo: Diário Oficial, 2022. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2022/12/P4.001_Avaliacao-de-Risco-Ecologico-ARE-Areas-Contaminadas-1a-Edicao.pdf. Acesso em: 27 nov. 2023.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. 2009. Disponível em: <http://hab.eng.br/wp-content/uploads/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acs.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2022.

CONTERATTO, C.; MARTINELLI, G. C.; OLIVEIRA, L. Segurança alimentar, agricultura inteligente e sustentabilidade: o estado da arte no campo científico. **Journal on Innovation and Sustainability Risus**, v. 11, n. 2, p. 33-43, 2020.

CPRH - Agência Estadual de Meio Ambiente. **Instrução Normativa Nº 007/2014**: Estabelece os valores de referência da qualidade do solo (VRQ) do Estado de Pernambuco quanto à presença de substâncias químicas para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias, Pernambuco: CPRH, 2014. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=279789>. Acesso 10 jul. 2024.

DALTRO, R. R.; ANJOS, J. Â. S. A.; GOMES, M. C. R. Avaliação de metais pesados nos recursos hídricos do município de Boquira, no Semiárido baiano - Brasil. **Geosciences**, v. 39, n. 1, p. 139-152, 2020.

DOMINGOS, L. M. B.; CASTILHOS, Z. C. Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho-MG. In: VIII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL – PCI/CETEM, 2019, Rio de Janeiro. **Resumos [...]**. Rio de Janeiro: CETEM, 2019. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2304/1/Lillian%20Maria%20Borges%20Domingos.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2023.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Projeto quer transformar o Piauí em grande exportador de frutas**. Brasília: Embrapa, 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/72533344/projeto-quer-transformar-o-piaui-em-grande-exportador-de-frutas>. Acesso em: 30 mar 2024.

ESSIEN, J. P.; INAM, E. D.; IKPE, D. I.; UDOFIA, G. E.; BENSON, N. U. Ecotoxicological status and risk assessment of heavy metals in municipal solid wastes dumpsite impacted soil in Nigeria. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, p. 100-215, 2019.

FERNANDES, C. L. F.; RAMIRES, P. F.; MOURA, R. R.; POHREN, R. S.; VOLCÃO, L. M.; SILVA JUNIOR, F. M. R. Quais agrotóxicos estão contaminando os solos brasileiros? **Research, Society and Development**, v. 9, n. 3, p. 1-17, 2020.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S.; BRAZ, A. M. S.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453-463, 2018.

FERREIRA, G. H. C.; SILVA, A. P.; ALMEIDA, R. P. Mapeamento do uso e cobertura do solo e comportamento do NDVI para diferentes usos da terra em áreas de cerrado no norte de Minas Gerais. **Revista tocantinense de geografia**. v. 09, n. 18, 2020.

FILIZOLA, H. F.; SOUZA, M. D.; GOMES, M. A. F. Amostragem de solos para análise de metais pesados. In: FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F. SOUZA, M. D (ed.). **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006. p. 37-43.

GHORI, N. H.; GHORI, T.; HAYAT, M. Q.; IMADI, S. R.; GUL, A.; ALTAY, V.; OZTURK, M. Heavy metal stress and responses in plants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 3, p. 1807-1828, 2019.

GUARDA, P. M.; RAMBO, M. K. D.; JACONI, A.; GUARDA, E. A.; SILVA, J. E. C. Concentrations of toxic metals in water, soil and sediment of Rio Formoso, TO. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 14, p.1-17, 2021.

HERNANDEZ-RAMIREZ, A. G.; MARTINEZ-TAVERA, E.; RODRIGUEZ-ESPINOSA, P. F.; MENDOZA-PÉREZ, J. A.; TABLA-HERNANDEZ, J.; ESCOBEDO-URÍAS, D. C.; JONATHAN, M. P.; SUJITHA, S. B. Detection, provenance and associated environmental risks of water quality pollutants during anomaly events in River Atoyac, Central Mexico: a real-time monitoring approach. **Science of the Total Environment**, v. 669, p. 1019-1032, 2019.

HU, B.; SHAO, S.; FU, Z.; LI, Y.; NI, H.; CHEN, S.; ZHOU, Y.; JIN, B.; SHI, Z. Identifying heavy metal pollution hot spots in soil-rice systems: a case study in south of yangtze river delta, china. **Science of the Total Environment**, v. 658, p. 614-625, 2019.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. 2021. Disponível em: <https://ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria.html>. Acesso em: 21 nov. 2022.

KESHAVARZIFARD, M.; MOORE, F.; SHARIFI, R. The influence of physicochemical parameters on bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in sediments of the

intertidal zone of Asaluyeh region, Persian Gulf, Iran. **Geochemistry**, v. 79, n. 1, p. 178-187, 2019.

KUMAR, V.; SHARMA, A.; KAUR, P.; SIDHU, G. P. S.; BALI, A. S.; BHARDWAJ, R.; THUKRAL, A. K.; CERDA, A. Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: a state-of-the-art. **Chemosphere**, v. 216, p. 449-462, 2019.

LIAO, J.; CUI, X.; FENG, H.; YAN, S. Environmental Background Values and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Watershed Sediments: a comparison of assessment methods. **Water**, v. 14, n. 1, p. 51, 2021.

LIMA, M. G.; ANDRADE JÚNIOR, A. S. Climas do estado do Piauí e suas relações com a conservação do solo. In: LIMA, M. G.; MORAES, A. M.; NUNES, L. A. P.; ANDRADE JÚNIOR, A. S (org). **Climas do Piauí: interações com o ambiente**. Teresina: Edufpi, 2020. p.16-34.

LIU, J.; DIAO, Z.; XU, X.; XIE, Q. Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 894-901, 2019.

LOURENÇO, L. NUNES, A. **Catástrofes mistas: uma perspectiva ambiental**. Imprensa da Universidade de Coimbra. 2019. p.1-36.

MORAIS, R. C. S.; SALES, M. C. L. Estimativa do potencial natural de erosão dos solos da Bacia Hidrográfica do Alto Gurguéia, Piauí - Brasil, com uso de Sistema de Informação Geográfica. **Caderno de Geografia**, v.27, n. 1, p.84-10, 2017.

NOGUEIRA, T. A. R.; ABREU-JUNIOR, C. H.; ALLEONI, L. R. F.; HE, Z.; SOARES, M. R.; VIEIRA, C. S.; LESSA, L. G. F.; CAPRA, G. F. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 221, p.10-19, 2018.

OCHOA, B. H. F. Nivel de contaminación del suelo con arsénico y metales pesados en Tiquillaca (Perú). **Revista de Investigaciones Altoandinas - Journal of High Andean Research**, v. 24, n. 2, p. 131-138, 2022.

OLIVEIRA, L. N. AQUINO, C. M. S. Análise espacial do índice de aridez na sub-bacia hidrográfica do rio Gurguéia Piauí. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.14, n.04, 2988-2997, 2021.

OLIVEIRA, L. N. AQUINO, C. M. S. Índice da vegetação da diferença normalizada (NDVI) na sub-bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Piauí - Brasil: análise do efeito da expansão agrícola. **Revista Georaguaia**, v. 10, n. 2, p. 126-143, 2020.

POURRET, O.; HURSTHOUSE, A. It's time to replace the term "heavy metals" with "potentially toxic elements" when reporting environmental research. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 22, p. 4446, 2019.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S.; SILVA, W. R.; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em

solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

RAMOS, M. R.; ABREU, M. F.; GUIZZO, J. V. M.; CORDEIRO, D. G.; FERREIRA, P. F. Contaminação por metais pesados em áreas agrícolas no estado do Tocantins. **Tecno-Lógica**, v. 24, n. 2, p. 166-178, 2020.

REBÊLO, A. G. M.; MONTEIRO, M. T. F.; FERREIRA, J. F.; RIOS-VILLAMIZAR, E. A.; QUESADA, C. A. N.; DUVOISIN JUNIOR, S. Valores de referência da concentração de metais pesados em solos na Amazônia Central. **Química Nova**, v. 43, n. 5, p. 534-539, 2020.

RIMÁ, F. B.; SILVA, Y. J. A. B.; TEIXEIRA, M. P. R.; MAIA, A. J.; ASSIS, K. G. O.; SILVA, R. J. A. B.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; SILVA, Y. J. A. B.; LOPES, J. W. B.; BARBOSA, R. S. Phosphorus in soils and fluvial sediments from a Cerrado biome watershed under agricultural expansion. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 5, p. 1-16, 2022.

SILVA, Y. J. A. B.; OLIVEIRA, E. B.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, T. S.; BOECHAT, C. L.; TEIXEIRA, M. P. R.; BARBOSA, R. S.; SINGH, V. P.; SENA, A. F. S. Quality reference values for rare earth elements in soils from one of the last agricultural frontiers in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 78, p. 1-7, 2021.

SILVA, L. T. M. S.; OLIVEIRA, A. A. A.; SOUZA, J. D. S.; SANTOS NETO, S. M.; COUTINHO, A. P. Poluição do solo por metais pesados: uma revisão de literatura. *In: I CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE E SOCIEDADE E III CONGRESSO INTERNACIONAL DA DIVERSIDADE DO SEMIÁRIDO - CONIMAS*, 2019, Campina Grande. **Resumos [...]**. Campina Grande: Conimas. 2019. 850 p.

SOUZA, J. J. L. L.; ABRAHÃO, W. A. P.; MELLO, J. W. V.; SILVA, J.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, T. S. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of the total Environment**, v. 505, p. 338-349, 2015.

SUN, Y.; LI, H.; GUO, G.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Soil contamination in China: current priorities, defining background levels and standards for heavy metals. **Journal of Environmental Management**, v. 251, p. 109512, 2019.

VELÁZQUEZ-CHÁVEZ, L. J.; ORTIZ-SÁNCHEZ, I. A.; CHÁVEZ-SIMENTAL, J. A.; PÁMANES-CARRASCO, G. A.; CARRILLO-PARRA, A.; PEREDA-SOLÍS, M. E. Influencia de la contaminación del agua y el suelo en el desarrollo agrícola nacional e internacional. **Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas**, v. 25, p. 1-16, 2022.

VITAL, A. F. M.; SOUSA, M. M. S. P.; PEREIRA, J. W.; NASCIMENTO, J. C.; SANTOS, R. V. Solos e agricultores: saberes locais. *In: FRANCISCO, P. R. M.; SANTOS, R. F.; VITAL, F. M.; SANTOS, R. V. (org). Solos: Estudo e Aplicações*. Campina Grande: EPGRAF. 2018. p. 88-91.

WANG, Y.; XU, W.; LI, J.; SONG, Y.; HUA, M.; LI, W.; WEN, Y.; LI, T.; HE, X. Assessing the fractionation and bioavailability of heavy metals in soil–rice system and the associated health risk. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 44, n. 2, p. 301-318, 2021.

ZAYNAB, M.; AL-YAHYAI, R.; AMEEN, A.; SHARIF, Y.; ALI, L.; FATIMA, M.; KHAN, K. A.; LI, S. Health and environmental effects of heavy metals. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 1, p. 101653, 2022.

ZHANG, Q.; WANG, C. Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: a review. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 231, n. 7, p. 2-10, 2020.

ZHAO, G.; MA, Y.; LIU, Y.; CHENG, J.; WANG, X. Source analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around heavy metal industry in Anxin County. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 10562, 2022.

ZHONG, X.; CHEN, Z.; LI, Y.; DING, K.; LIU, W.; LIU, Y.; YUAN, Y.; ZHANG, M.; BAKER, A. J. M.; YANG, W. Factors influencing heavy metal availability and risk assessment of soils at typical metal mines in Eastern China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123289, 2020.

ZILIOOTTO, M.; KULMANN-LEAL, B.; ROITMAN, A.; CHIES, J. A. B.; ELLWANGER, J. H. Pesticide Pollution in the Brazilian Pampa: detrimental impacts on ecosystems and human health in a neglected biome. **Pollutants**, v. 3, n. 2, p. 280-292, 2023.

3 CAPÍTULO 2

VALORES DE REFERÊNCIA E ÍNDICES DE ENRIQUECIMENTO DE METAIS EM SOLOS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA NO NORDESTE DO BRASIL

RESUMO

As concentrações de metais são provenientes do intemperismo da rocha matriz e por fatores de formação do solo, geralmente residuais, no entanto são elevadas a partir de diversas atividades antropogênicas que modificam os mecanismos determinantes de sua distribuição no ambiente. Determinar as concentrações naturais, monitorar e avaliar os riscos ecológicos são essenciais na gestão de políticas de prevenção de contaminação e poluição do solo. Nesse sentido, objetivou-se determinar as concentrações naturais, estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQs) e avaliar os índices de poluição por metais nos solos de uma bacia hidrográfica no sul do Piauí, Brasil. Um total de 115 amostras compostas de solo superficial, na profundidade de 0,0-0,20 m, foram coletadas de áreas com vegetação nativa, pastagem, culturas perenes (fruticultura), urbanização, culturas anuais (milho e soja), floresta plantada (silvicultura) e em processo de desertificação. A extração dos metais seguiu o método EPA 3051A, e a determinação dos elementos foi realizada via ICP-OES. Os dados foram submetidos ao teste de Kruskal-Wallis a um nível de significância de 5%. A correlação de Spearman, juntamente com a análise de agrupamento hierárquico, foi usada para compreender a dinâmica dos elementos. A geoestatística foi aplicada para identificar pontos críticos de contaminação. Os VRQs estabelecidos no percentil 75 em ordem decrescente foram (mg kg^{-1}): V (26,16) > Cr (18,066) > Pb (6,24) > Zn (3,86) > Cu (2,66) > Ni (1,45) > Co (0,57) > Mo (0,46) > Cd (0,07). As concentrações dos elementos nos diferentes usos e manejos foram aumentadas de forma significativa (Cd, Co, Cr, Mo, Ni e Zn) em relação as de vegetação natural. No geral, as áreas com maiores concentrações de metais foram aquelas em desertificação e urbanas. A bacia do rio Gurguéia se enquadra nas categorias de enriquecimento mínimo a moderado, contaminação moderada a considerável e risco ecológico potencial baixo a moderado, com Cd apresentando valores elevados. As porcentagens de

amostras contaminadas variaram de 14,29% a 82,54%, indicando a necessidade de monitorar essas áreas para garantir a qualidade ambiental e a segurança alimentar.

Palavras-chave: Fontes Antropogênicas. Metais pesados. Atributos do solo. Riscos Ecológicos. Elementos traço.

3.1 INTRODUÇÃO

O aumento da produção de alimentos em escala global está intrinsecamente alinhado ao aumento progressivo da população mundial que eleva as taxas de consumo e requer cada vez mais terras agrícolas que viabilizem uma produção de qualidade e obtenham produtos para atender a sociedade (Moro *et al.*, 2023). A partir dessas demandas, o uso de terras naturais torna-se cada vez mais frequente com atividades que usam o solo intensivamente provocando degradação e perda do solo fértil, redução na vegetação nativa, alteração na dinâmica dos recursos hídricos e contribuindo para a contaminação, resultando em pressão antrópica, comprometendo a produção de alimentos e tornando uma ameaça para a segurança alimentar (Lin *et al.*, 2022; Dimkpa *et al.*, 2023; Jien *et al.*, 2023; Xiang *et al.*, 2021).

Diante disso, há uma preocupação mundial com a contaminação ambiental pelos diversos contaminantes no solo, dentre os quais estão metais como Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn, que ocorrem naturalmente no ambiente em concentrações residuais, provenientes de processos de formação (Singh *et al.*, 2020; Zhang; Wang, 2020). No entanto, esses elementos podem ser enriquecidos e acumulados ao solo por diversos fatores antrópicos como atividades agrícolas e urbanas que adicionam e elevam as concentrações dos contaminantes representando risco para o ambiente e humanos (Keshavarzi *et al.*, 2021; Du; Lu, 2022; Zhao *et al.*, 2022; Rashid *et al.*, 2023;).

Para avaliar o grau de contaminação dos metais nos solos, é necessário analisar suas concentrações naturais e entender a dinâmica desses elementos em termos de mobilidade, biodisponibilidade e bioacumulação. Esses fatores determinam a variabilidade dos metais no ambiente e estão associados aos atributos químicos e físicos do solo, bem como às características químicas e de especiação dos elementos. Compreender essas dinâmicas é essencial para avaliar o impacto que os metais podem causar no solo (Brito *et al.*, 2020; Boechat *et al.*, 2020; Zhong *et al.*, 2020).

Estudos para obtenção das concentrações naturais e estabelecimento valores de referência qualidade para metais em solos estão mais recorrentes (Boechat *et al.*, 2020; Gonçalves *et al.*, 2022; Cardoso *et al.*, 2023, Laribi *et al.*, 2023). Outros estudos abordam o enriquecimento, contaminação, avaliação dos impactos das atividades antrópicas e identificação das fontes desses elementos no solo (Brito *et al.*, 2020; McDowell, 2022; Aytóp *et al.*, 2023; Cardoso *et al.*, 2024). O objetivo é obter informações que sirvam como ferramentas na tomada de decisões pelos órgãos ambientais, auxiliando no gerenciamento de riscos ambientais e de saúde humana, na otimização da alocação de recursos financeiros e técnicos, e na garantia da funcionalidade do solo.

Na bacia hidrográfica do rio Gurguéia está ocorrendo a expansão de cultivos agrícolas e estruturas urbanas em detrimento da vegetação nativa, afetando os recursos naturais (Oliveira; Aquino, 2021). Essas atividades antrópicas podem contribuir para a contaminação dos solos da bacia. Nesse contexto, as concentrações naturais dos metais podem ser enriquecidas na região da bacia por fatores antrópicos. Nossa hipótese é que o uso intensivo e o manejo inadequado do solo na região aumentam as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn e elevam os riscos ecológicos. O objetivo do presente trabalho foi determinar os teores naturais de metais, estabelecendo os valores de referência de qualidade (VRQs), avaliar os riscos ecológicos devido ao enriquecimento dos metais nos diferentes usos da terra e a distribuição espacial dos elementos ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Gurguéia.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Área de estudo

O presente estudo foi realizado na bacia hidrográfica do rio Gurgueia (BHRG), localizada no sul do Estado do Piauí, com 532 km de extensão e uma área de aproximadamente 48.830 km², correspondendo a 19% da área do Estado, abrangendo 33 municípios (Figura 1a), sendo afluente do rio Paranaíba, o segundo maior e de significativa importância na região nordeste do Brasil (CPRM, 2017; ANA, 2019).

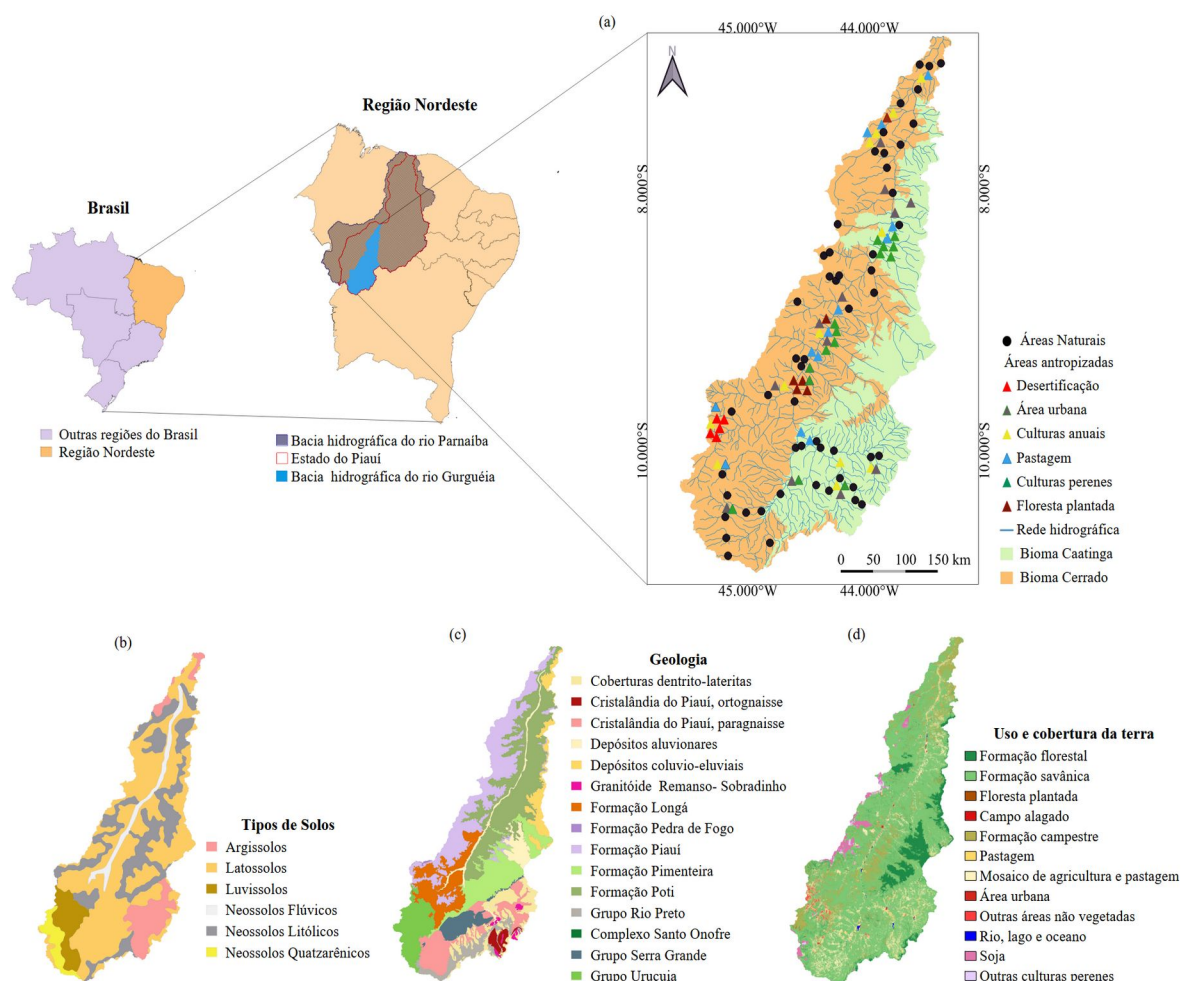


Figura 1 - Mapa da localização da área de estudo no estado do Piauí, Nordeste do Brasil. (a) Bacia hidrográfica do rio Gurguéia com pontos de amostragem, biomas e rede hidrográfica; (b) Tipos de solo; (c) Contexto geológico; (d) Uso e cobertura da terra.

A bacia apresenta dois tipos de clima na classificação de Köppen-Geiger: o quente e úmido com chuvas de verão e o semiárido com uma estação chuvosa curta, denominados de Aw e BSh respectivamente (Lima; Andrade Junior, 2020). A precipitação média anual apresenta uma variação de 700 mm a 1.100 mm com período de chuva entre outubro a abril e mais recorrente entre fevereiro e março, e o período mais seco entre maio e setembro. As temperaturas médias anuais apresentam-se na faixa de 26,5°C - 27,5 °C com máximas de 31,4 °C - 33,6 °C e mínimas de 20,6 °C - 23,0 °C (ANA, 2019). Tais condições climáticas estão relacionadas de maneira intrínseca com o tipo de vegetação presente na área, pois há um predomínio de uma vegetação típica do Cerrado e encontra-se ainda em menor ocorrência uma vegetação típica da Caatinga (Figura 1a) (Rimá *et al.*, 2022).

A bacia hidrográfica é do tipo sedimentar, com predominância de Latossolos (54,3%), Neossolos (31,2%), Argissolos (5,1%) e outros (aproximadamente 8,9%), apresentando boa drenagem e baixa retenção de umidade (Figura 1b). Predominam rochas formadoras da bacia do Parnaíba, com presença de siltitos, arenitos e conglomerados associados à bacia do São Francisco (Figura 1c) (MMA, 2006; Moraes; Sales, 2017; Boechat *et al.*, 2020).

Na região há predomínio do relevo suave ondulado principalmente no alto-médio curso do rio com 42% da área, e o plano na parte central da bacia com 27,8% da área. A declividade média desses relevos apresenta uma faixa de 3 a 8%, facilitando o avanço da produção de grãos e a expansão da agricultura mecanizada na região (Oliveira; Aquino, 2021).

Ao longo da Bacia do Rio Gurguéia (GRW), existem atualmente vários usos da terra (Figura 1d), destacando-se atividades econômicas com potencial para agricultura de alto rendimento (agronegócio de milho e soja), pecuária de corte (bovinos e caprinos), fruticultura, áreas reflorestadas (*Eucalyptus* - *Eucalyptus ssp.*), mineração (calcário) e atividades relacionadas ao crescimento urbano (comércio e serviços, turismo, construção e investimentos estruturais) (EMBRAPA, 2022; SEPLAN, 2022).

3.2.2 Amostragem de solo e análise laboratorial

Em cada ponto de amostragem foram retiradas 5 amostras simples, espaçadas a 4 m, a uma profundidade 0,0 - 0,20 m, sendo homogeneizadas para formação de uma amostra composta (formato de compasso de localização, com um ponto central e em cada extremidade). Um total de 115 amostras compostas de solo foram coletadas, compreendendo 52 amostras de áreas naturais ou com mínima interferência antrópica e 63 amostras distribuídas entre diferentes usos da terra, incluindo culturas perenes (n = 15, fruticultura), pastagem (n = 13), área urbana (n = 12), culturas anuais (n = 13, milho e soja), floresta plantada (n = 6, silvicultura) e área de desertificação (n = 5) (Figura 1a). Durante as coletas foram obtidas as coordenadas geográficas através de GPS Garmin® e a caracterização e histórico de cada ponto de amostragem (Quadro 1).

Quadro 1 – Caracterização e histórico dos diferentes usos da terra ao longo da bacia do rio Gurguéia.

Uso da terra	Caracterização e histórico
Culturas Anuais	Áreas abertas há 3 a mais de 30 anos sob rotações de culturas, utilizando 2 a 10 t ha ⁻¹ de calcário dolomítico para reduzir a acidez do solo, e para a adubação de plantio, utilizam adubação química de 6 a 8 t ha ⁻¹ de superfosfato simples, 30 a 54 t ha ⁻¹ de N-P-K, 300 kg ha ⁻¹ de ureia, 150 a 250 kg ha ⁻¹ de KCl, 300 a 600 kg ha ⁻¹ de P ₂ O ₅ , 150 kg ha ⁻¹ de fosfato monoamônico (MAP), bem como adubação orgânica. Os produtores utilizam herbicidas para controle de ervas daninhas, sendo o glifosato o mais utilizado, e pesticidas contra pragas.
Culturas Perenes	Incluem plantações com diversas culturas como banana, coco, caju, manga, frutas cítricas e graviola, com idades variando de 6 a mais de 30 anos. Inicialmente, a maioria das áreas foi utilizada como pastagem. Durante o estabelecimento dos pomares, algumas áreas não receberam manejo, enquanto outras foram adubadas com esterco bovino e caprino (adubação orgânica). Algumas áreas durante o estabelecimento receberam calcário dolomítico e condicionadores de solo como gesso agrícola e recebem adubação de manutenção anual com fertilizante comercial N-P-K. Na maioria das áreas, são utilizados pesticidas para controle de pragas e doenças. Em algumas áreas, as plantações são consorciadas com culturas anuais, principalmente leguminosas.
Pastagem	Estabelecidas com diferentes espécies de gramíneas tropicais são predominantemente utilizadas para pecuária de corte e algumas áreas para pecuária leiteira. A maioria das pastagens (>70%) não recebeu qualquer adubação ou correção do solo durante o estabelecimento e não recebem adubação de manutenção. Em algumas áreas (<10%), plantas invasoras são controladas utilizando herbicidas ou controle mecânico, e a adubação é realizada com fertilizantes comerciais.
Floresta Plantada	As áreas sob silvicultura estão abertas entre 10 e 25 anos e foram inicialmente usadas como pastagem. Atualmente, o eucalipto é predominantemente plantado para produção de lenha. Na maioria das áreas, são utilizados inseticidas para controle de formigas e outros insetos. Uma das áreas recebeu correção da acidez do solo e fertilizantes durante o plantio.
	Amostras de solo da área urbana foram coletadas próximas a alguns postos de

Urbanização	combustíveis (com tráfego contínuo de veículos), rodoviária, hotel, restaurante, supermercado, concessionária de automóveis, praças, parques e locais com disposição de resíduos domésticos. Em alguns locais próximo aos pontos de coletas havia veículos e peças abandonados.
Desertificação	Áreas estão passando por erosão significativa com perda dos horizontes superficiais, expondo horizontes subsuperficiais com alto teor de argila e contato lítico. Anteriormente, essas áreas foram usadas para pecuária, agricultura e atividades de mineração por um longo período.

As amostras foram secas ao ar, passadas em uma peneira de aço inoxidável com malha de 2,0 mm e encaminhadas para análises laboratoriais (ABNT N° 10): a caracterização granulométrica foi determinada pelo método da pipeta; O pH determinado em solução aquosa (1:2,5 v/v solo/solução); os teores de P, K⁺, Fe, Mn e Zn caracterizados pelo extrator Mehlich¹ (ácido clorídrico e ácido sulfúrico), Al³⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis, extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; a acidez potencial (H⁺+Al³⁺), determinada pela extração com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7; O carbono orgânico total (COT) foi determinado pelo método da oxidação por dicromato de potássio (Walkley & Black). A partir dos resultados obtidos foram avaliadas a capacidade de troca de cátion (CTC) e a soma das bases (SB) para estabelecer a saturação base (V%) das amostras, bem como o índice de saturação de alumínio (m%) (Teixeira *et al.*, 2017).

3.2.3 Determinação dos metais e controle de qualidade

As amostras de solo foram moídas em almofariz de ágata, passadas em peneira de aço inoxidável de 0,15 mm (ABNT 100), e foi transferido 1 g de cada amostra para tubos de Teflon® adicionando 12 mL de solução ácida de HNO₃/HCl (3:1 v/v) (Merck PA) para extrair as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn. A digestão foi realizada utilizando o método 3051A (USEPA, 1998) usando um forno de microondas em sistema fechado (Ethos Easrl, Miles Tonesrl) a uma temperatura 175 °C durante 20 min.

Posteriormente os extratos foram submetidos a filtragem em papel de filtro lento (Macherey Nagel®) em balões certificados (NBR ISO / IEC) de 50 mL adicionando água ultrapura para completar o volume. A determinação das concentrações ocorreu através do

espectrofotômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES). Para certificar a qualidade das análises algumas normas padrões, de calibração das curvas, testes em brancos e amostras de referência padrão SRM 2709 - San Joaquin Soil (NIST, 2010), foram utilizadas.

3.2.4 Valores de referência de qualidade

As amostras de áreas naturais ou de mínimo efeito antrópico foram utilizadas para estabelecer o valor de referência de qualidade (VRQ) dos metais da bacia. O estabelecimento VRQ dos elementos, foi realizada de acordo com CONAMA (2009) com remoção de valores discrepantes (outliers) pela análise de box-plot e, em seguida, calculado os percentis 75 e 90 do universo amostral.

3.2.5 Avaliação dos índices de poluição

O fator de enriquecimento (FE) permite calcular o grau de intensidade da ação antrópica, sendo calculado a partir da comparação dos valores dos elementos potencialmente tóxicos com Fe como elemento normalizador (Liao *et al.*, 2021), na Eq. (1). A classificação do grau de enriquecimento é determinada a partir do fator enriquecimento (Guzmán-Morales *et al.*, 2019) na Tabela 1.

$$FE = [(metal/ Fe) amostra de solo] / [(metal/ Fe) valor de referência] \quad (1)$$

Onde: (metal/Fe) amostra de solo = Concentração dos metais dividida pela concentração de Fe na amostra contaminada; (metal/Fe) valor de referência = Concentração dos metais dividida pela concentração de Fe na amostra de referência.

Tabela 1 - Critérios de classificação de fator de enriquecimento, fator de contaminação, risco ecológico e risco potencial ecológico, e o fator responsável tóxico de cada metal.

Valor de FE ^a	Categoria	Valor de FC ^b	Categoria	Valor de IRE ^c	Categoria	valor de IR ^d	Categoria	Fator responsável 1 tóxico	Metal
FE < 1	Sem enriquecimento	FC < 1	Contaminação Baixa	IRE < 40	Risco baixo	IR < 150	Risco baixo	30	Cd
1 < FE ≤ 3	Enriquecimento mínimo	1 < FC ≤ 3	Contaminação moderada	40 ≤ IRE < 80	Risco moderado	150 ≤ IR < 300	Risco moderado	15	Mo
3 < FE ≤ 5	Enriquecimento moderado	3 < FC ≤ 6	Contaminação Alta	80 ≤ IRE < 160	Risco considerável	300 ≤ IR < 600	Risco considerável	5	Co, Cu, Ni e Pb
5 < FE ≤ 10	Enriquecimento moderado a severo	FC > 6	Contaminação muito alta	160 ≤ IRE < 320	Risco Alto	IR ≥ 600	Risco muito alto	2	Cr e Zn
10 < FE ≤ 25	Enriquecimento severo	-----	-----	IRE ≥ 320	Risco muito alto	-----	-----	1	V

^a Guzmán-Morales *et al.* (2019). ^b Hakanson (1980). ^{c,d} Chai *et al.* (2017) e Huang *et al.* (2018).

O fator de contaminação (FC) estima a contaminação do solo possibilitando identificar o impacto da poluição por elementos potencialmente tóxicos do solo por ações antrópicas (Chen *et al.* 2021; Wessimannová *et al.*, 2019), pela Eq. (2). Classificado de acordo com os critérios apresentados na Tabela 1.

$$FC = C_i / C_r \quad (2)$$

onde: C_i é o valor da concentração do elemento na amostra de solo e C_r é o seu valor de referência.

O índice de risco ecológico (IRE) e o índice de risco ecológico potencial (IRP) consistem no risco à exposição de elementos potencialmente tóxicos e o efeito destes para a ecologia (Xiang *et al.*, 2021). IRE e IR são determinados pelas Eq. (3) e (4), respectivamente, descrita em Zhao *et al.* (2022). Os critérios de classificação do índice de risco ecológico e índice de risco ecológico potencial são apresentados na Tabela 1.

$$IRE = T_r^i \times C^i / C_n \quad (3)$$

$$IRP = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C^i / C_n \quad (4)$$

onde: C_i é o valor total medido do elemento i no solo (mg kg^{-1}), C_n é o valor de referência correspondente do elemento, T_r^i é o coeficiente de toxicidade do elemento (Tabela 1), $\sum_{i=1}^n$ é o índice de risco ecológico de fator único (IRE) do elemento no solo.

3.2.6 Análises geoestatísticas

A distribuição dos elementos foi avaliada, calculando a autocorrelação pelo índice de Moran e representação quantitativa do sistema espacial por meio da matemática explícita do semivariograma (Westerholt, 2022; Huo *et al.*, 2012). Para refinamento e escolha dos modelos e o tipo de krigagem utilizou-se a validação cruzada atendendo o coeficiente de determinação (R^2) e o erro padrão quadrático médio (RMSE). A krigagem ordinária foi analisada utilizando o plugin Smart Map (Pereira *et al.*, 2022) no software QGIS.

3.2.7 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a testes estatísticos descritivos baseados nas medidas (média, mediana, mínimo, máximo, distorção, curtose e desvio padrão). Foi realizado o teste de Kruskal-Wallis a 5% de probabilidade com post-hoc de Dunn para comparação entre os grupos. Análises multivariadas de agrupamentos de clustering por K-means com distância euclidiana foram realizadas para avaliar as similaridades dos elementos entre si e em diferentes grupos. A correlação de Spearman foi utilizada para analisar a interação dos metais com os atributos do solo e fontes potenciais. Todas as análises estatísticas foram realizadas no SPSS (Statistical Package for Social Science) e R Studio (R CORE TEAM, 2022).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Granulometria e atributos químicos

A granulometria e os atributos químicos dos solos apresentaram alta variabilidade nos diferentes usos. A textura variou de franco-arenosa e arenosa a argilosa, enquanto o pH variou de ácido e levemente ácido a alcalino. Os teores médios de carbono orgânico total (C.O.T.) e capacidade de troca de cátions (CTC) variaram de 1,09 a 69,74 g kg⁻¹ e de 3,65 a 58,1 cmol_c dm⁻³, respectivamente. As concentrações médias de Ca²⁺, Mg²⁺ e P tiveram alta variação com teores menores nos solos de vegetação nativa e maiores em desertificação, enquanto o K⁺ variou de 0,11 a 0,38 cmol_c dm⁻³. Os valores médios de Al³⁺ e de H⁺ + Al³⁺ apresentaram alta variação com teores menores nos solos de áreas de desertificação e urbana, e maiores em vegetação nativa (Tabela 2). Essas variações nos diferentes usos refletem diferenças do manejo e do impacto das atividades antropogênicas sobre a fertilidade do solo que podem ter influenciado na concentração dos diferentes elementos nos solos da bacia (Zhang; Wang, 2020).

Tabela 2 - Médias de granulometria e fertilidade das amostras de solos das áreas de vegetação nativa (n=52) e antropizadas da bacia do rio Gurgueia (n= 63).

Características	Áreas						
	Vegetação Nativa (n=52)	Culturas anuais (n=12)	Culturas perenes (n=15)	Floresta plantada (n=6)	Pastagem (n=13)	Urbana (n=13)	Desertificação (n=5)
Areia (%)	77,77	76,59	82,20	85,39	83,41	76,40	57,74
Argila (%)	17,83	8,40	7,69	4,09	5,07	12,60	34,35
Silte (%)	4,40	14,86	10,11	10,33	11,42	11,00	7,91
pH _{H2O} (1:2.5)	3,82	6,45	6,63	6,03	6,42	7,90	8,96
COT (g kg ⁻¹) ^a	1,09	20,77	25,38	13,07	24,72	37,40	69,74
Ca (cmol _c dm ⁻³)	0,59	6,87	4,50	2,87	2,88	3,35	49,79
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,30	0,98	0,80	0,53	0,59	0,79	7,93
P (mg dm ⁻³)	3,29	57,15	30,21	6,00	43,08	42,60	90,78
K (cmol _c dm ⁻³)	0,16	0,16	0,11	0,08	0,13	0,20	0,38
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,81	0,35	0,05	0,18	0,16	0,00	0,00
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ^b	2,60	3,69	2,24	2,98	2,14	0,88	0,67
SB (cmol _c dm ⁻³) ^c	1,04	8,00	5,42	3,47	3,60	5,55	58,10
V (%) ^d	27,67	56,71	65,51	53,85	60,01	81,4	98,85
M (%) ^e	52,13	6,12	0,86	6,59	6,48	0,00	0,00
CTC (cmol _c dm ⁻³) ^f	3,65	8,36	5,47	3,86	3,77	5,60	58,10

SB, Soma de bases; COT, carbono orgânico total; H+Al, acidez potencial; V, saturação de bases; m, saturação de alumínio; CTC, capacidade de troca catiônica.

3.3.2 Valores de referência de qualidade para os metais em solos

As concentrações médias dos metais em solos de áreas naturais ou minimamente impactadas (52 amostras) por atividades antrópicas na região estudada podem ser classificadas em ordem decrescente (mg kg^{-1}) da seguinte forma: V (17,52) > Cr (12,69) > Pb (3,64) > Zn (1,94) > Cu (1,84) > Ni (1,07) > Co (0,31) > Mo (0,25) > Cd (0,04) (Tabela 2). As concentrações de Cu, Ni, Pb e Zn encontradas na bacia hidrográfica foram maiores do que aquelas na bacia hidrográfica do rio Uruçuí-Preto no Piauí (Brito *et al.*, 2020), enquanto os valores de Cd, Cr e V foram menores. No entanto, quando comparados à bacia hidrográfica do rio Verruga na Bahia (Cardoso *et al.*, 2023) e à bacia hidrográfica do rio Hunchun na China (Guo *et al.*, 2020), todos os valores foram menores (Tabela 3).

Além disso, comparado aos solos estudados internacionalmente e em alguns estados brasileiros como Amazonas (Nascimento *et al.*, 2018), Paraíba (Almeida Júnior *et al.*, 2016), Pará (Gonçalves *et al.*, 2022) e Piauí (Boechat *et al.*, 2020), a concentração da maioria dos elementos nos solos é também mais baixa, exceto para Cr, que é mais alta do que no Amazonas, e Cd, que é mais alta do que no Piauí (Tabela 3). Esses estudos abrangem uma variedade de tipos de solo e contextos geológicos diversos (Tabela S1), exibindo algumas semelhanças e diferenças em relação ao contexto da bacia hidrográfica. No entanto, cada um tem características específicas influenciadas por fatores locais que afetam as concentrações dos metais nos solos, como tipo de rocha, condições ambientais, textura e materiais depositados (Biondi *et al.*, 2011; Nascimento *et al.*, 2018; Brito *et al.*, 2020; Skorupa *et al.*, 2024).

As baixas concentrações naturais de metais na bacia do rio Gurguéia são devidas as rochas sedimentares com predomínio de arenitos quartzosos, folhelhos, siltitos e pelitos formando solos com textura arenosa que impedem a retenção e facilitam a lixiviação dos elementos nos solos por elas formados (Boechat *et al.*, 2020). Os elementos encontrados com maiores concentrações do que a bacia do rio Uruçuí-preto são influenciados por materiais provenientes de rochas metamórficas e ígneas, como os xistos, ortognaisses, granitos e enclaves máficos e ultramáficos (Boechat *et al.* 2020; Silva *et al.*, 2021).

Tabela 3 - Concentrações médias dos metais (mg kg^{-1}) em solos sob vegetação natural da bacia do rio Gurguéia ($n = 52$) comparadas com dados compilados nos estados brasileiros e na literatura internacional.

Locais estudados	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Referência
	Internacional									
Europa	0,09	6,35	21,72	13,01	na ¹	18,36	15,30	na	na	Tóth <i>et al.</i> (2016)
Argélia	0,19	na	45,10	58,60	na	33,60	24,70	na	78,40	Laribi <i>et al.</i> (2023)
Cuba	1,20	31,40	463,20	83,70	0,50	294,20	34,60	127,10	90,70	Alfaro <i>et al.</i> (2015)
MSM ²	0,1-2,00	na	5-1500	2-250	na	2-750	2-750	Na	1-900	Alloway (1990)
	Estados brasileiros									
Amazonas	0,10	na	8,70	3,30	na	2,50	4,20	Na	6,30	Nascimento <i>et al.</i> (2018)
Pará	0,10	1,60	14,30	6,00	na	1,40	10,40	26,10	7,00	Gonçalves <i>et al.</i> (2022)
Paraíba	0,06	5,97	10,25	28,14	0,01	12,22	8,11	Na	16,97	Almeida Júnior <i>et al.</i> (2016)
Piauí	0,03	5,10	40,10	16,60	1,50	13,80	8,60	57,80	14,00	Boechat <i>et al.</i> (2020)
	Solos em bacias hidrográficas									
Rio Hunchun	0,09	na	46,70	17,10	na	21,40	28,80	Na	80,40	Guo <i>et al.</i> (2019)
Rio Verruga	0,08	2,40	40,98	6,42	na	5,80	4,60	Na	25,03	Cardoso <i>et al.</i> (2023)
Rio Uruçuí-Preto	0,05	na	28,17	0,96	0,25	0,62	1,79	35,88	0,35	Brito <i>et al.</i> (2020)
	Este estudo									
Rio Gurguéia	0,04	0,31	12,69	1,84	0,25	1,07	3,64	17,52	1,94	

¹ Não avaliado; ² Média de solos mundiais.

Os VRQs foram estabelecidos a partir das concentrações naturais dos metais nos solos da bacia do rio Gurguéia e classificados em ordem decrescente (mg kg^{-1}) no percentil 75 (P75): V (26,16) > Cr (18,066) > Pb (6,24) > Zn (3,86) > Cu (2,66) > Ni (1,45) > Co (0,57) > Mo (0,46) > Cd (0,07) (Tabela 4).

Tabela 4 - Estatísticas descritivas e valores de referência de qualidade do solo (VRQs) para metais em solos sob vegetação natural da bacia do rio Gurguéia.

	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
	(mg kg ⁻¹)								
Mínimo	Ald ^a	Ald	1,89	0,40	Ald	0,30	Ald	3,32	Ald
Máximo	0,17	1,34	33,13	5,25	0,67	2,74	12,08	46,16	9,30
Média	0,04	0,31	12,69	1,84	0,25	1,07	3,64	17,52	1,94
Mediana	0,05	0,10	10,05	1,51	0,16	0,92	3,80	14,40	0,23
Variância	0,00	0,16	75,72	1,59	0,04	0,45	10,24	149,23	6,76
Assimetria	0,86	1,33	0,81	0,97	0,37	0,95	0,43	0,85	1,20
Curtose	0,11	0,57	-0,23	0,15	-1,36	0,14	-0,61	-0,39	0,33
DP ^b	0,05	0,40	8,70	1,26	0,19	0,67	3,20	12,22	2,60
N (1) ^c	49,00	48,00	50,00	48,00	52,00	43,00	52,00	51,00	52,00
N (2) ^d	3,00	4,00	2,00	4,00	0,00	9,00	0,00	1,00	0,00
P (75) ^e	0,07	0,57	18,06	2,66	0,46	1,45	6,24	26,16	3,86
P (90) ^f	0,10	1,10	27,74	3,75	0,50	2,21	8,45	39,35	6,06

^aAbaixo do limite de detecção. ^bDesvio padrão; ^c Número de valores válidos para obter o VRQ; ^d Número de valores anômalos removidos no gráfico de caixa (box plot); ^e VRQ no percentil 75; ^fVRQ no percentil 90.

Os VRQs para Cd, Co, Cu, Mo, Ni, V e Zn neste estudo foram, em sua maioria, mais baixos do que os estabelecidos em estados brasileiros, exceto para Cr e Pb, que são mais altos do que no Amazonas, e Cd, que é mais alto do que no Piauí (Tabelas 3 e 4). Esses resultados demonstram que a determinação dos VRQs em cada local ocorre através da interação de uma variedade de tipos de solo com diversos materiais geológicos (Tabela S1) e condições climáticas, resultando em valores altos ou baixos, considerando a dinâmica dos elementos no solo (Zhang; Wang, 2020; Zhong *et al.*, 2020). Isso requer o estabelecimento de valores orientadores em escala regional para obter valores específicos para uma determinada região, evitando o uso de dados baseados em regiões mais amplas com diferentes condições pedogeoquímicas, obtendo assim uma base de dados mais robusta, consistente e precisa (Biondi *et al.*, 2011; Gloaguen; Passe, 2017; Boechat *et al.*, 2020).

3.3.3 Concentração de metais em solos sob diferentes usos e manejos

As concentrações médias de todos os elementos em pelo menos uma classe de uso da terra foram mais altas do que aquelas encontradas em áreas de vegetação nativa (Tabela 4), com aumentos consideráveis nos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn, em sua maioria excedendo seus VRQs no percentil 75 (P75), enquanto o V não excedeu seus valores de referência em nenhum uso (Tabela 3). As concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn variaram entre os diferentes usos da terra, enquanto Mo e V (mg kg^{-1}) não mostraram diferenças estatísticas. No geral, áreas de desertificação e urbanas exibiram concentrações médias e medianas mais altas do que outros usos, enquanto floresta plantada, culturas anuais e culturas perenes apresentaram as mais baixas (Tabela 5).

Tabela 5 - Estatística descritiva para os metais nos solos com atividades antrópicas na bacia do Gurguéia.

Tabela 3 – Estatística descritiva para os metais nos solos com atividades antrópicas na Sada de Sangradouro									
Estatísticas descritivas	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	V	Zn
	mg kg ⁻¹								
Culturas anuais (n = 12)									
Max	0,85	4,25	45,10	9,20	2,90	8,45	6,05	44,4	19,00
Min	ald ^a	0,10	1,50	0,70	ald	0,30	1,35	4,95	0,95
Média	0,16	1,02	17,48	3,27	0,58	2,09	3,02	22,44	6,00
Mediana	0,08	0,40	11,47	2,50	0,35	0,92	2,75	17,15	3,83
DP	0,26	1,38	14,91	2,73	0,78	2,73	1,36	13,19	5,97
Assimetria	1,58	1,40	0,79	0,93	2,01	1,44	1,00	0,41	1,13
Curtose	1,86	0,36	-1,04	-0,50	3,51	0,40	-0,14	-1,29	-0,32
Culturas perenes (n = 15)									
Max	0,50	3,35	22,85	7,05	4,80	4,65	5,10	28,05	13,70
Min	ald	0,05	1,60	0,55	ald	0,50	0,75	2,45	2,15
Média	0,10	0,73	7,63	2,38	0,65	1,31	2,84	10,67	5,27
Mediana	0,05	0,45	7,00	1,75	0,35	0,80	2,90	11,5	3,95
DP	0,15	0,88	5,20	1,64	1,21	1,19	1,31	6,48	3,07
Assimetria	1,38	1,81	1,44	1,53	2,69	1,56	0,05	1,03	1,34
Curtose	0,59	2,51	2,16	1,76	6,40	1,45	-1,29	0,86	1,09
Floresta plantada (n = 6)									
Max	0,15	0,45	35,65	6,60	3,00	1,65	25,50	37,65	27,00
Min	ald	0,05	4,05	0,65	0,05	0,40	1,30	6,65	1,10
Média	0,03	0,20	10,48	2,14	0,64	0,73	5,83	12,57	6,17
Mediana	0,00	0,15	5,22	1,43	0,12	0,52	2,08	6,95	2,38
DP	0,06	0,14	12,42	2,25	1,17	0,47	9,64	12,37	10,23
Assimetria	1,08	0,76	1,32	1,19	1,30	1,14	1,36	1,32	1,34
Curtose	-0,64	-0,95	-0,16	-0,36	-0,19	-0,49	-0,09	-0,15	-0,11

Pastagem (n = 13)									
Max	0,25	2,25	37,55	4,90	2,45	2,25	6,15	36,25	11,85
Min	ald	0,15	4,55	0,65	ald	0,50	1,55	6,15	1,25
Média	0,10	0,53	12,40	2,49	0,71	1,03	3,44	17,74	6,02
Mediana	0,05	0,35	10,45	2,35	0,45	0,75	3,25	17,6	5,75
DP	0,09	0,54	8,67	1,14	0,84	0,56	1,47	9,11	3,46
Assimetria	0,58	2,34	1,71	0,45	1,16	0,97	0,41	0,52	0,31
Curtose	-1,22	4,67	,62	-0,45	-0,19	-0,62	-1,27	-0,89	-1,35
Urbana (n = 12)									
Max	0,80	8,60	28,90	24,00	5,70	16,35	12,35	37,10	48,70
Min	ald	0,25	2,95	1,10	ald	0,60	1,15	4,70	5,95
Média	0,19	2,68	14,33	5,70	0,97	4,35	5,99	19,85	15,62
Mediana	0,10	1,95	12,62	3,45	0,48	3,42	5,30	18,05	10,82
DP	0,23	2,71	8,89	5,99	1,57	4,51	3,57	11,40	12,25
Assimetria	1,58	0,91	0,22	2,31	2,22	1,44	0,36	0,22	1,60
Curtose	1,28	-0,55	-1,62	4,31	3,97	1,34	-1,29	-1,58	1,58
Desertificação (n = 5)									
Max	0,75	7,80	19,90	15,00	0,60	16,15	20,15	27,35	38,85
Min	0,20	5,45	17,30	7,70	0,20	12,35	8,20	19,05	26,20
Média	0,46	6,61	18,28	12,08	0,36	13,42	13,81	23,82	30,64
Mediana	0,45	6,70	18,35	12,65	0,30	12,65	14,00	23,05	28,95
DP	0,24	0,92	1,05	2,80	0,16	1,58	5,04	3,50	5,14
Assimetria	0,06	0,00	0,46	-0,50	0,41	0,92	0,06	-0,13	0,61
Curtose	-2,11	-1,88	-1,61	-1,55	-1,83	-1,13	-2,05	-1,93	-1,53
X ² ₍₂₎	15,34**	23,89***	12,72*	22,46**	1,62	23,82**	19,53**	13,74	27,48**

^aAbaixo do limite de detecção; Significância estatística (p < 0.05), ** Significância estatística (p < 0.01) , *** Significância estatística (p < 0.001) diferem pelo teste de Kruskal-Wallis (post-hoc).

A análise de agrupamento realizada mostra a similaridade dos metais entre si e entre os diferentes usos em relação à sua concentração no solo e suas fontes. Os dados gerais foram divididos em três grupos de concentração: alto, médio e baixo (Figura 2).

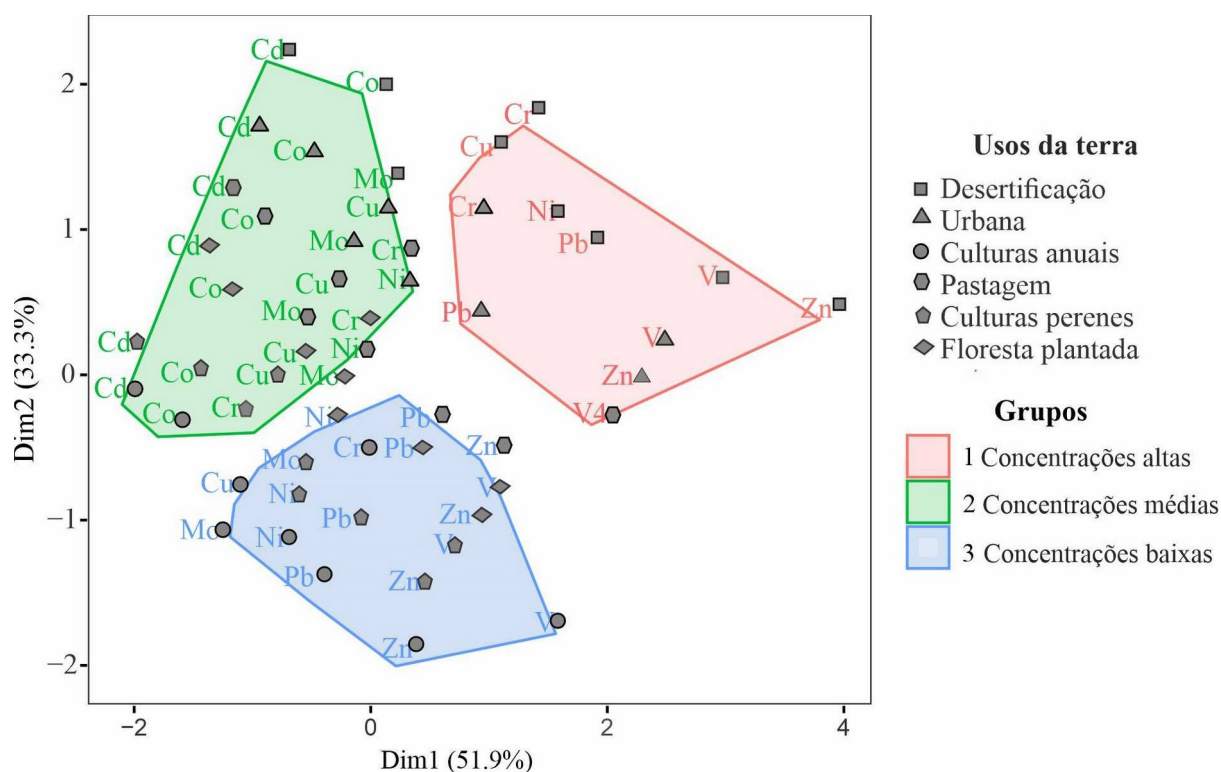


Figura 2 - Análise de agrupamento K-means entre os metais nos diferentes usos da terra.

As áreas de desertificação, urbanas e de pastagem mostraram similaridade entre os elementos Cd, Cr, Cu, Co, Mo, Pb, V e Zn com concentrações médias e altas e estão nos grupos 1 e 2 (Figura 2). As culturas anuais, culturas perenes e floresta plantada (silvicultura) mostraram similaridades, com baixas concentrações de Ni, Pb, Zn, Mo e V e concentrações médias de Cd, Co e Cu, e estão nos grupos 2 e 3 (Figura 2). Isso mostra que há variação na concentração e comportamento dos elementos influenciados por fatores pedogenéticos, relacionados às condições climáticas e aos atributos do solo, como pH, teor de argila, CTC, C.O.T, óxidos e hidróxidos e antropogênicos de diferentes manejos (Boechat *et al.*, 2020; Zhang; Wang, 2020; Zhong *et al.*, 2020).

Nas áreas de desertificação, há solos com perdas das camadas superficiais, expondo camadas subsuperficiais do horizonte Bt com alto teor de argilas expansivas. Essas argilas se associam ao C.O.T., elevada CTC e pH alcalino (Valladares *et al.*, 2020; Sousa *et al.*, 2023), correlacionando-se positivamente com o aumento das concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V

e Zn. O Mo e o Pb estão associados aos pelitos e siltitos no material de origem, correlacionando-se com os teores de silte e P (Figura 2 e S5).

Nas áreas urbanas, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e V apresentam correlações significativas ($r > 0,90$) (Figura 2 e S2), influenciadas por atividades em postos de gasolina, como vazamentos de combustível, lavagem de áreas de abastecimento contendo resíduos de graxa e óleo, e emissões de veículos com tráfego contínuo (Lourenço; Nunes, 2019; Du; Lu, 2022). Uma relação mais significativa ($r = 1,00$) foi encontrada entre Cr e Zn, que estão associados a peças metálicas e cromadas de veículos e carros abandonados perto de locais de coleta (Lourenço; Nunes, 2019; Hanfi *et al.*, 2019). Além disso, resíduos sólidos urbanos descartados perto de locais de coleta (Quadro 1) também podem ter contribuído para o aumento das concentrações nessas áreas. Cd, Cu e Mo exibem relações positivas entre si e estão associados ao pH alcalino, e aos teores de K e Mn nos solos (Figura 2 e S2).

As áreas de pastagem, agricultura e culturas perenes apresentam similaridades demonstrando como contribuinte dos metais os corretivos, pesticidas e fertilizantes fosfatados (Quadro 1) sendo positivamente correlacionados com os teores de P (Figura S3, S4 e S6) associando com o aumento de P na superfície dos solos na bacia do rio Gurguéia (Rimá *et al.*, 2022), corroborando com outros estudos em áreas agrícolas e de pastagem (Martin *et al.*, 2017; Brito *et al.*, 2020; Xiang *et al.*, 2021; McDowell, 2022; Taghavi *et al.*, 2023). Os teores de Co, Cr, Ni, Pb, Zn e V apresentam uma relação significativa entre si e se relacionam positivamente com teores de argilas, CTC e pH nos solos, enquanto Cd, Cu e Mo estão mais próximos e estão relacionados com os teores de silte, K, pH (Figura S3, S4 e S6), confirmando que em alguns solos os teores de argila, CTC e pH contribuem para o aumento da concentração dos metais na superfície (Aytop *et al.*, 2023).

Além dos fertilizantes inorgânicos e dos atributos do solo, as práticas de calagem com calcário por longo tempo, uso de herbicidas e fertilizantes orgânicos como o esterco de animais (Quadro 1), realizadas pelos produtores da região, também contribuem para o aumento das concentrações desses elementos em áreas agrícolas, assim como demonstrado em outros estudos (Aytop, 2022; Ateş *et al.*, 2022; Rashid *et al.*, 2023; Taghavi *et al.*, 2023). As similaridades da concentração dos metais em agricultura, culturas perenes e floresta plantada está relacionada com os altos teores de areia e pouca argila, obtendo menor capacidade de retenção e facilitando a lixiviação dos metais (Carvalho *et al.*, 2021). Floresta plantada apresentou os menores valores de metais determinantes da relação negativa com o teor de areia (Figura S1).

3.3.4 Avaliação dos índices de poluição

3.3.4.1 Fatores de enriquecimento e contaminação

De forma generalizada a bacia do rio Gurguéia apresenta-se nas categorias de enriquecimento mínimo e contaminação moderada representando baixo risco humano, com ressalvas de índices mais altos em valores máximos e extremos nos diferentes usos, principalmente no sul da bacia, evidenciando a necessidade de estudos mais detalhados para determinar o grau de contaminação de alguns locais de forma mais precisa.

Os resultados de enriquecimento demonstram que valores medianos dos metais apresentaram uma variação de solos sem enriquecimento (<1) a solos com enriquecimento mínimo (1-3) nos diferentes usos, com exceção de desertificação que apresentou valores medianos de Cd, Co, Ni e Zn na categoria de enriquecimento de moderado a moderado a severo (5-10). Em relação aos valores máximos e extremos é possível observar diferenças entre os diferentes usos, onde apresentaram-se nas categorias de moderado (3-5) nas áreas de culturas anuais (Cd, Co, Cu e Zn), pastagem (Mo, Zn), urbana (Cd, Co, Mo, Ni e Zn), culturas perenes (Cd, Co, Cu, Mo, Ni e Zn), floresta plantada (Mo) e desertificação (Cd, Co, Ni e Zn), e sem enriquecimento nas áreas de desertificação (Cr, Mo e V), floresta plantada (Ni e V) e urbana (Cr e V). E valores extremos em enriquecimento moderado a severo nas áreas de agricultura (Cd e Co), pastagem (Co, Mo e Zn), Urbana (Zn), culturas perenes (Co, Cu, Ni e Zn) (Figura 3).

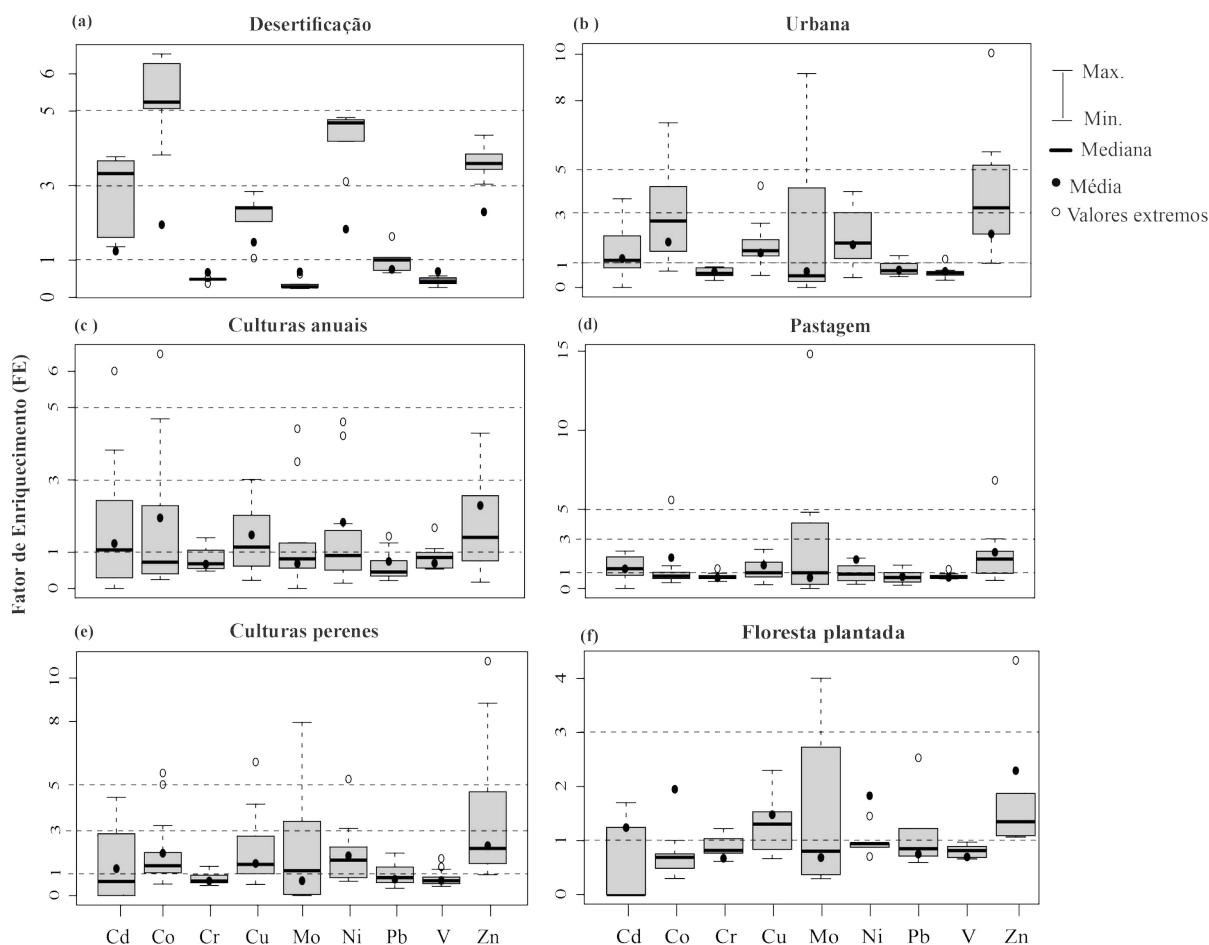


Figura 3 - Boxplots de fator de enriquecimento dos metais: (a) desertificação; (b) urbana; (c) agricultura; (d) pastagem; (e) culturas perenes; (f) floresta plantada. As extremidades das caixas representam o primeiro e terceiro quartis. As linhas tracejadas são os níveis de enriquecimento e estão mostradas na Tabela S2.

Quanto ao fator de contaminação em diferentes usos da terra, os valores medianos dos elementos indicaram principalmente baixa contaminação (<1) e contaminação moderada nos diferentes usos, exceto para Cd, Co, Ni e Zn, que mostraram contaminação alta e muito alta em áreas de desertificação (Figura 4).

Considerando os valores máximos e extremos, foi observada contaminação muito alta (<6) em áreas agrícolas (Cd, Co e Mo), culturas perenes (Cd e Mo), florestas plantadas (Mo), áreas urbanas (Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Zn) e áreas de desertificação (Cd, Co, Ni e Zn). Alta contaminação (3-6) foi observada em áreas agrícolas (Cu, Ni e Zn), culturas perenes (Co, Ni e Zn), florestas plantadas (Cd, Cu e Pb), pastagens (Cd, Co, Mo e Zn) e áreas de desertificação (Cu e Pb). Contaminação moderada (1-3) foi encontrada em áreas agrícolas (Cr e V), culturas perenes (Cr, Cu e V), florestas plantadas (Cr, Ni e V), pastagens (Cr, Cu, Ni e V), áreas urbanas (Cr, Pb e V) e áreas de desertificação (Cr, Mo e V) (Figura 4).

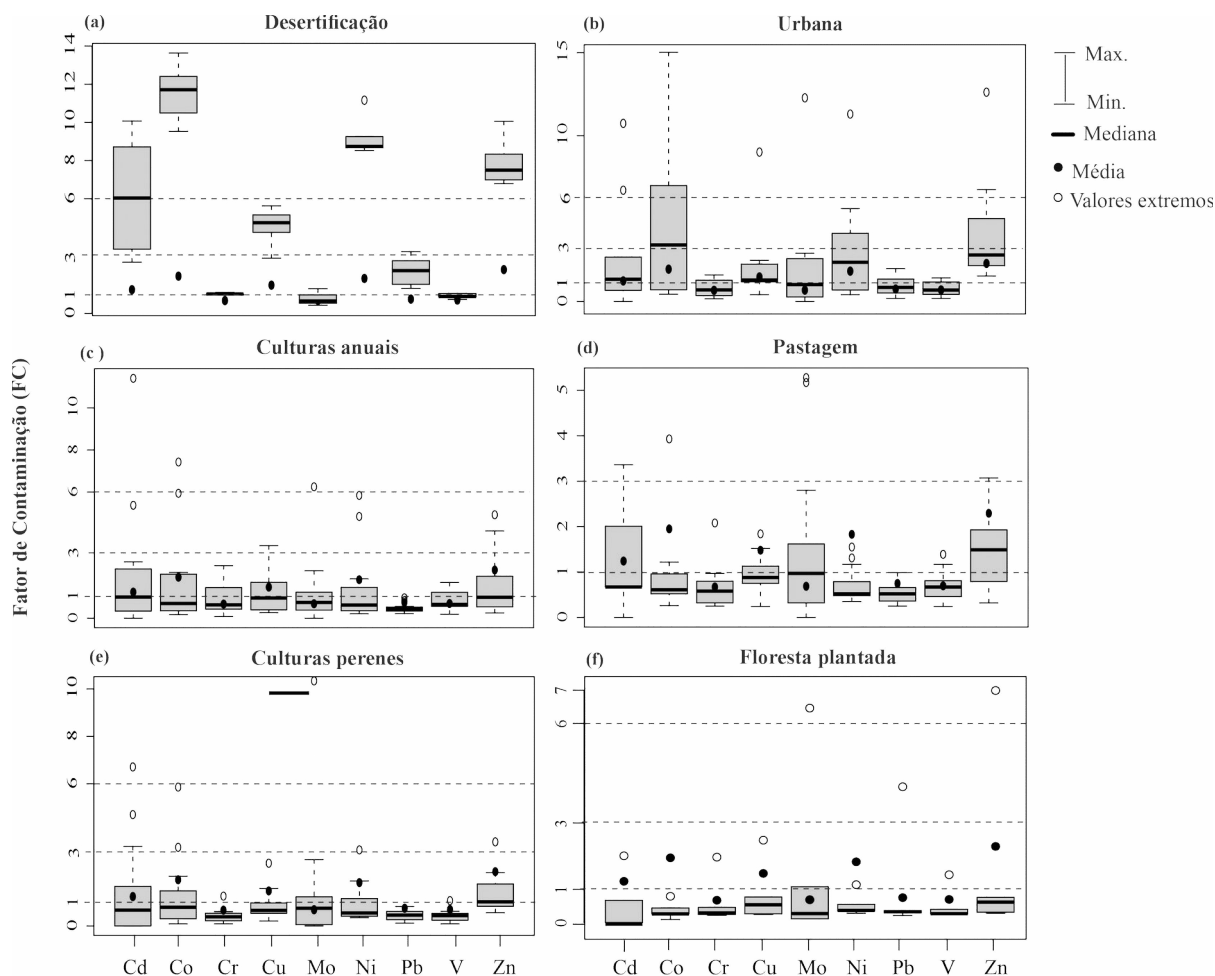


Figura 4 - Boxplots de fator de contaminação dos metais: (a) desertificação; (b) urbana; (c) agricultura; (d) pastagem; (e) culturas perenes; (f) floresta plantada. As extremidades das caixas representam o primeiro e terceiro quartis. As linhas tracejadas são os níveis de contaminação e estão mostradas na Tabela 1.

A alta contaminação por Cd, Co, Ni e Zn em áreas de desertificação resulta de diversos fatores interrelacionados. De acordo com o histórico de uso da terra (Quadro 1) atividades agropecuárias e de mineração introduziram esses metais pesados no solo e a erosão expôs horizontes subsuperficiais, aumentando a concentração superficial desses metais. As características do tipo de solo do local, os Luvissoles (figura 1), com argilas expansivas permitem a retenção de metais, mas a capacidade de retenção pode ser comprometida pela degradação do solo (Valladares *et al.*, 2020). Além disso, interações entre pH alcalino, argila, matéria orgânica e saturação por bases elevados intensificam a disponibilidade dos metais pesados na camada superficial do solo (Zhao *et al.*, 2022).

As proporções de contaminação das amostras deste estudo variam de 14,29% a 82,54% com a seguinte ordem de contribuição dos elementos: Zn (82,54%) > Cu (69,84%) > Co (60,32%) > Ni (57,14%) > Cd (55,56%) > Mo (41,27%) > Pb (28,57%) > (15,87%) > V

(14,29%). Proporções semelhantes são encontradas na bacia do rio Verruga na Bahia com 20 a 85% de amostras contaminadas em áreas urbanas e cultivadas (Cardoso *et al.*, 2024), e na China com 16,67% a 64,58% de contaminação em solos agrícolas próximo a áreas urbanas (Zhao *et al.*, 2022).

O aumento das concentrações dos metais está associado a fatores litogênicos e antropogênicos. Os metais Mo, Pb e V vêm de minerais presentes no material de origem. Fatores antropogênicos, como o uso de fertilizantes fosfatados, esterco, herbicidas contribuíram para a disponibilidade de Cd, Co, Cr, Mo, Ni e Zn nos usos de culturas anuais, pastagens e culturas perenes. Resíduos de combustíveis e resíduos sólidos contribuem para a presença de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em áreas urbanas. Em áreas de desertificação, a utilização prolongada e descontrolada da agropecuária e mineração contribuíram para degradação do solo e o incremento de Cr, Co, Cu, Ni e Pb. Essas informações corroboram e reforçam as pesquisas de Boechat *et al.* (2020) e Brito *et al.* (2020) na região do Piauí.

3.3.4.2 Índices de Risco Ecológico (IRE) e Potencial (IRP)

Há um risco ecológico moderado e um risco potencial baixo na bacia, mas que se encaminha para um aumento desses índices a partir da intensificação das atividades antrópicas nos diferentes usos principalmente em culturas anuais, urbano e pastagem, levando a processos de degradação e desertificação do solo, visto que há um aumento nos teores de Cd, Co, Cr, Cu, Zn, Ni e Mo nestes diferentes usos na bacia (Figura 5a e b).

No índice de risco ecológico (IRE) os valores da maioria dos metais permaneceram na categoria de baixo risco (< 40) nos diferentes usos, com exceção de Cd (urbana) e Co e Ni (desertificação) que permaneceram em risco moderado (40-80) e o Cd (desertificação) risco alto (Tabela S3). O IRE diferiu entre os diferentes usos demonstrando risco muito alto > 320 (desertificação), risco considerável 80-160 (urbano), risco moderado 40-50 (culturas anuais, pastagem e culturas perenes) e baixo risco < 40 (floresta plantada) (Figura 5a).

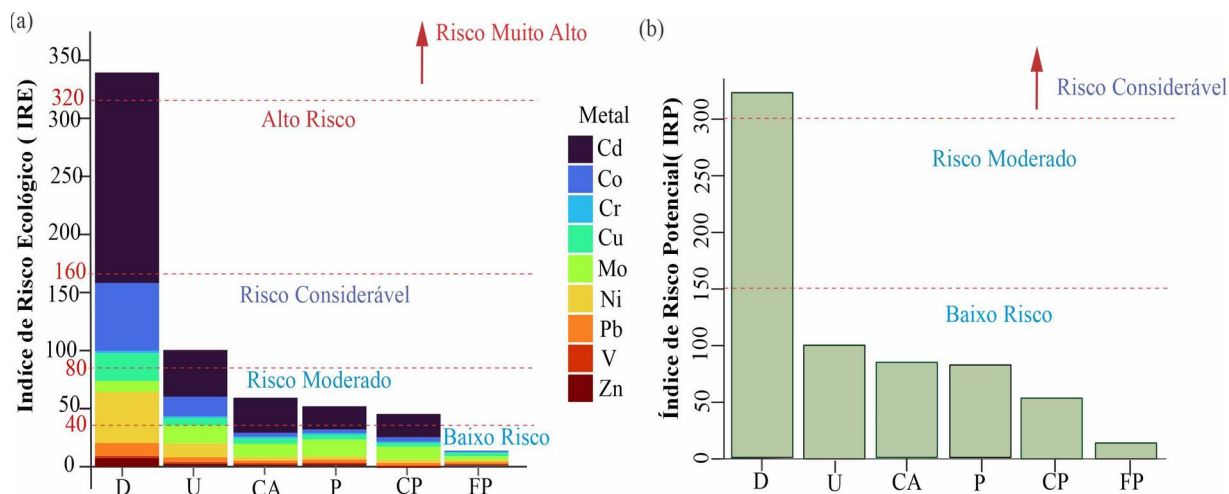


Figura 5 - Gráfico do índice de risco ecológico (a) e risco ecológico potencial (b) dos metais: D- desertificação; U- urbana; CA- culturas anuais; P- pastagem; FP- floresta plantada; CP- culturas perenes. As linhas tracejadas em vermelho representam os níveis de risco e estão mostradas na Tabela 1.

O Risco ecológico potencial de todas as áreas permaneceu baixo (<150), com exceção da área de desertificação que apresentou risco considerável (300-600) (Figura 5b) apresentando diferenças significativas com culturas perenes e floresta plantada. O Cd apresentou maior contribuição para o risco ecológico potencial da maioria das áreas (Figura 5a e Tabela S3), com exceção de floresta plantada, como observado em estudos anteriores (Zhao *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2023; Cardoso *et al.*, 2024) em áreas urbanas e agrícolas. O Cd, Co e Ni tem suas concentrações elevadas pelas práticas de utilização sem controle de fertilizantes, herbicidas e esterco de animais, aumentando os riscos desses elementos à saúde humana (Xie *et al.*, 2023; Taghavi *et al.*, 2023).

3.3.5 Variabilidade espacial dos metais nos solos

Os atributos do semivariograma de cada metal são apresentados na Tabela 6 e se ajustaram melhor no semivariograma isotrópico, por não apresentarem diferenças espaciais com base na direção. Todos os metais foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$) e apresentaram autocorrelação positiva indicando dependência espacial e variação aleatória, com valores do índice de Moran próximos de 1 (Huo *et al.*, 2012; Westerholt, 2022) variando de 0,296 a 0,684 (Tabela 6).

Tabela 6 - Atributos do semivariograma da krigagem ordinária dos metais.

Metal	I Moran ^a	p valor	Modelo	Co ^b	Co+C ^c	Alcance	RMSE ^d	R ^{2e}
Cd	0,417	0,001	Lin. pat. ^f	0,035	0,038	163070,237	0,174	0,931
Co	0,684	0,001	Esf. ^g	1,008	4,641	132953,130	1,379	0,967
Cr	0,400	0,002	Lin. pat.	32,528	74,809	75744,491	8,313	0,731
Cu	0,555	0,001	Lin. ^h	1,924	4,748	28902,697	2,377	1,000
Mo	0,593	0,001	Esf.	7,551	11,240	150984,833	2,590	1,000
Ni	0,463	0,001	Lin. pat.	10,171	20,669	126203,174	3,793	0,902
Pb	0,296	0,046	Lin. pat.	96,131	134,587	305984,479	10,396	0,806
V	0,376	0,003	Gau. ⁱ	88,147	126,692	278739,394	9,924	0,972
Zn	0,575	0,001	Gau.	42,448	103,133	132370,940	7,801	0,824

^a Índice de Moran; ^b efeito pepita; ^c patamar; ^d Erro padrão médio; ^e coeficiente de determinação; Modelos ^f Linear com patamar; ^g Esférico; ^h Linear; ⁱ Gaussiano.

Os modelos teóricos ajustados variaram em relação aos elementos, onde o linear com platô foi eficiente para Cd, Cr, Ni e Pb, gaussiano para V e Zn, esférico para Co e Mo, e linear para Cu. Os coeficientes de determinação (R^2) apresentaram valores altos para Cd, Co, Cu, Mo, Ni e V tendendo a valores baixos de erro padrão médio (RMSE), indicando maior acurácia e forte estrutura espacial (Pereira *et al.*, 2022), e valores médios para Cr, Pb e Zn (Tabela 6). Avaliando os atributos da Tabela 6 observa-se um grau de dependência variado dos elementos: Cd apresenta uma dependência muito forte inferindo uma contaminação concentrada por fatores antrópicos; Mo, Pb e V apresentaram forte dependência indicando origem intrínseca do solo afetados por fatores antropogênicos; e Co, Cr, Cu, Ni e Zn dependência moderada influenciada por fatores intrínsecos (materiais de origem) e extrínsecos (fontes antropogênicas) (Huo *et al.*, 2012; Brito *et al.*, 2020).

Os elementos de Cd, Co, Cu, Mo, Ni e Zn apresentam-se distribuídos espacialmente de forma pontual no sul e sudoeste da bacia, sugerindo contaminação pontual (Zang *et al.*, 2019) e Cr, Pb e V de forma dispersa, mas com pontos quentes nessa região próximo a montante (Figura 7). Essa distribuição é influenciada pela diversidade geológica (Figura 1c) oriundos da Bacia do rio Parnaíba (Boechat *et al.*, 2020; Oliveira; Aquino, 2021 Skorupa *et al.*, 2024) de depósitos aluvionares, siltitos, arenitos, folhelos, raros anfíbolitos, granitos ígneos com enclaves márficos e ultramárficos e níveis de argila e rochas metamórficas. Fatores antropogênicos contribuem com a elevação das concentrações dos metais no sul e sudoeste da bacia, pois é onde se encontra o núcleo de desertificação de Gilbués (Simplicio *et al.*, 2020), concentração de pastagens, atividades urbanas e agricultura empresarial (Figura

1d), que apresentaram concentrações altas dos elementos, sugerindo estudos mais aprofundados na região sul da bacia.

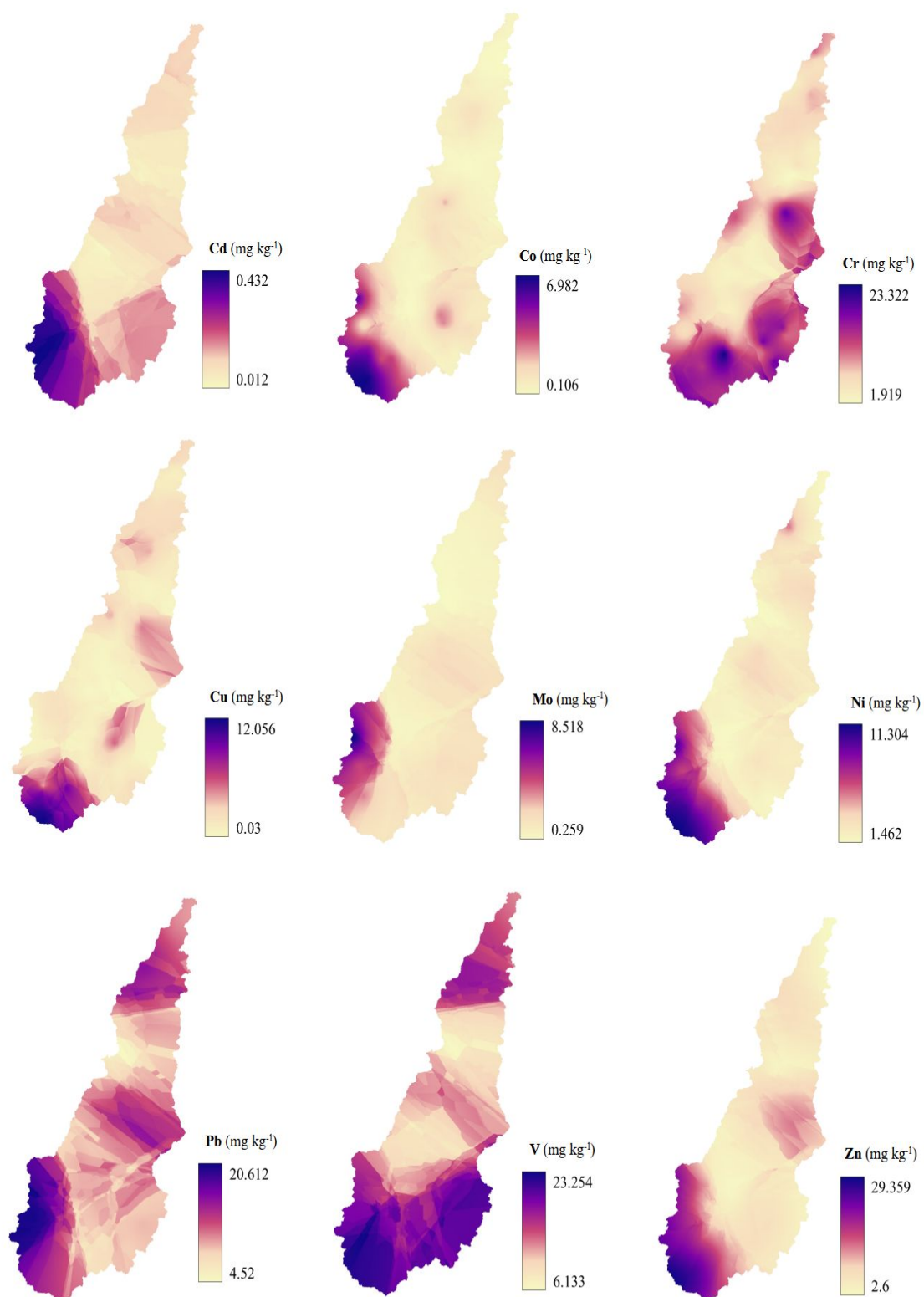


Figura 7 - Distribuição espacial das concentrações de metais nos solos da bacia do rio Gurguéia.

3.4 CONCLUSÕES

Os valores de referência de qualidade (VQRs) foram estabelecidos para os metais no solo nos percentis 75 e 90 e oferecem dados de referência para monitorar e avaliar a contaminação do solo na bacia do Rio Gurguéia. Os resultados deste estudo indicam que as atividades antropogênicas têm um impacto moderado na contaminação dos solos da bacia particularmente em áreas desertificadas, urbanas, culturas anuais e pastagem. A aplicação da geoestatística foi eficaz na determinação da distribuição dos metais ao longo da bacia do Rio Gurguéia. Os solos da bacia estão, em média, nas categorias de enriquecimento mínimo e contaminação moderada, refletindo baixo risco humano, com o Cd apresentando um coeficiente de risco individual elevado. Observamos locais com enriquecimento moderado e alta contaminação de metais, refletindo alto risco e exigindo estudos mais detalhados e precisos sobre as fontes e o comportamento desses elementos nos solos. Nossos resultados fornecem informações importantes para o gerenciamento ambiental no controle e prevenção de áreas em risco de contaminação por metais, especialmente em bacias hidrográficas que são unidades de conservação, auxiliando políticas dos comitês de bacia, políticas públicas e planejamento ambiental voltado para a sustentabilidade e alinhamento da produtividade de alimentos seguros e conservação do solo e da biodiversidade.

REFERÊNCIAS

- ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; ACCIOLY, A. M. A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba, **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p.2-10, 2015.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. 3. ed. Glasgow: Blackie Academic and Professional, Springer. 1990. 615 p.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P.; BARROS, F. M. R., 2016. Background and reference values of metals in soil from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p.1–13, 2016.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Gurguéia**. Brasília: ANA, 2019. Disponível em: <https://dspace.ana.gov.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/8193>. Acesso em: 15 ago. 2023.
- ATEŞ, Ö.; TAŞPĐNAR, K.; YALÇĐN, G.; KĐZĐLASLAN, F.; PĐNAR, M. Ö.; TOPRAK, S.; ALVEROĐLU, V.; YAVUZ, R.; ÖZEN, D. Ecological and contamination assessment of soil in the region of coal-fired thermal power plant. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 33, n. 12, p. 1558-1567, 2022.
- AYTOP, H. Evaluation of environmental and ecological risks caused by metals in agricultural areas: an example in the amik plain of south turkey. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 33, n. 12, p. 1418-1429, 2022.
- AYTOP, H.; KOCA, Y. K.; ŞENOL, S. The importance of using soil series-based geochemical background values when calculating the enrichment factor in agricultural areas. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 8, p. 6215-6230, 2023.
- BIONDI, C. M. *et al.* Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 1, p. 1057–1066, 2011.
- BOECHAT, C. L., DUARTE, L. S. L., SENA, A. F. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B.; BRITO, A. C. C.; SARAIVA, P. C. Background concentrations and quality reference values for potentially toxic elements in soils of Piauí state, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, p. 723-734, 2020.
- BRITO, A. C. C.; BOECHAT, C. L.; SENA, F. S. S.; DUARTE, L. S. L.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B.; SARAIVA, P. C. Assessing the distribution and concentration of heavy metals in soils of an agricultural frontier in the brazilian Cerrado. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, n. 8, p. 1-15, 2020.
- CARDOSO, K. M.; BOECHAT, C. L.; NASCIMENTO, C. W. A.; ESCOBAR, M. E. O.; SILVA, D. G.; LINS, S. A. S.; OLIVEIRA, R. L.; MORAIS, P. G. C. Watershed-scale assessment of environmental background values of soil potential toxic elements from the Caatinga and Atlantic forest ecotone in Brazil. **Chemosphere**, v. 338, p. 139394, 2023.

CARDOSO, K. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; LINS, S. A. S.; NASCIMENTO, C. C.; OLIVEIRA, R. L.; SILVA, D. G.; MORAIS, P. G. C.; BOECHAT, C. L. Assessing ecological risks and spatial distribution of potentially toxic elements in soils from anthropized environments in a watershed at the caatinga-Atlantic forest ecotone in Brazil. **Environmental Research**, v. 249, p. 118423, 2024.

CARVALHO, C. B.; PEREIRA, E. L.; SANTOS, A. B. Mobilidade de contaminantes em solos arenosos após a aplicação de águas residuárias tratadas produzidas em indústria siderúrgica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 5, p. 819-828, 2021.

CHAI, L.; LI, H.; YANG, Z.; MIN, X.; LIAO, Q.; LIU, Y.; MEN, S.; YAN, Y.; XU, J. Heavy metals and metalloids in the surface sediments of the Xiangjiang River, Hunan, China: distribution, contamination, and ecological risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 874–885, 2017.

CHEN, R.; CAI, X.; DING, G.; REN, F.; WANG, Q.; CHENG, N.; LIU, J.; LI, L.; SHI, R. Ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils in Beijing by three improved risk assessment methods. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 41, p. 57970-57982, 2021.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. 2009. Disponível em: <<http://hab.eng.br/wp-content/uploads/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acs.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2022.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Serviço Geológico do Brasil**. Relatório situacional dos recursos hídricos superficiais da bacia hidrográfica do rio Parnaíba. Piauí: Sistema de alerta de eventos críticos residência de Teresina, 2017. Disponível em: https://www.cprm.gov.br/sace/boletins/Parnaiba/20171116_10-20171116%20-%20103332.pdf. Acesso em: 24 de ago. 2023.

DIMKPA, C.; ADZAWLA, W.; PANDEY, R.; ATAKORA, W. K.; KOUAME, A. K.; JEMO, M.; BINDRABAN, P. S. Fertilizers for food and nutrition security in sub-Saharan Africa: an overview of soil health implications. **Frontiers in Soil Science**, v. 3, p. 1-14, 2023.

DU, H.; LU, X. Spatial distribution and source apportionment of heavy metal(loid)s in urban topsoil in Mianyang, Southwest China. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 10407, 2022.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Projeto quer transformar o Piauí em grande exportador de frutas**. Brasília: Embrapa, 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/72533344/projeto-quer-transformar-o-piaui-em-grande-exportador-de-frutas>. Acesso em: 30 mar 2024.

ENEL - Enel green power. **Parque solar São Gonçalo**. 2021. Disponível em: <https://www.enelgreenpower.com/pt/learning-hub/energias-renoveveis/energia-solar/celula-fotovoltaica>. Acesso em: 25 mai. 2024.

FRANÇA, L. C. J.; PIUZANA, D.; ROSS, J. L. S. Fragilidade ambiental potencial e emergente em núcleo de desertificação no semiárido brasileiro (Gilbués, Piauí). **Espacios**, v. 38, n. 31, p. 21. 2017.

GLOAGUEN, T. V.; PASSE, J. J. Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, Northeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 186, p. 31-42, 2017.

GONÇALVES, D. A. M.; PEREIRA, W. V. S.; JOHANNESSEN, K. H.; PÉREZ, D. V.; GUILHERME, L. R. G.; FERNANDES, A. R. Geochemical Background for Potentially Toxic Elements in Forested Soils of the State of Pará, Brazilian Amazon. **Minerals**, v. 12, n. 6, p. 674, 2022.

GUO, B.; HONG, C.; TONG, W.; XU, M.; HUANG, C.; YIN, H.; LIN, Y.; FU, Q. Health risk assessment of heavy metal pollution in a soil-rice system: a case study in the jin-qu basin of china. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 11490, 2020.

GUZMÁN-MORALES, A. R.; PAZ, O. C.; VALDÉS-CARMENATE, R. Effects of the pollution by heavy metals in a soil with agricultural use. **Revista Ciências Técnicas Agropecuárias**, v. 28, n. 1, 2019.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980.

HANFI, M. Y.; MOSTAFA, M. Y. A.; ZHUKOVSKY, M. V. Heavy metal contamination in urban surface sediments: sources, distribution, contamination control, and remediation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 1, p. 1-32, 2019.

HUANG, Y.; CHEN, Q.; DENG, M.; JAPENGA, J.; LI, T.; YANG, X.; HE, Z. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 159-168, 2018.

HUO, X.; LI, H.; SUN, D.; ZHOU, L.; LI, B. Combining geostatistics with Moran's I analysis for mapping soil heavy metals in Beijing, China. **International Journal Environmental Research Public Health**, v. 9, n. 3, p. 995-1017, 2012.

JIEN, S.; CHEN, C.; DABO, L. M.; TFWALA, S. S.; KUNENE, N. H. Impact assessment of land use and land cover change on soil erosion at Laonung watershed in Taiwan. **Environmental Earth Sciences**, v. 82, n. 24, p. 1-17, 2023.

KESHAVARZI, A.; KUMAR, V.; ERTUNÇ, G.; BREVIK, E. C. Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metals contamination: an appraisal based on the tellus soil survey. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 43, n. 5, p. 2121-2142, 2021.

LARIBI, A.; SHAND, C.; WENDLER, R.; MOUHOUCHE, B.; HILLIER, S.; COLINET, G. Ambient background and quality reference values for trace metals in soils from Algeria. **Soil And Water Research**, v. 18, n. 1, p. 33-42, 2023.

LIAO, J.; WEN, Z.; RU, X.; CHEN, J.; WU, H.; WEI, C. Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 124, p. 460-469, 2016.

LIMA, M. G.; ANDRADE JÚNIOR, A. S. Climas do estado do Piauí e suas relações com a conservação do solo. In: LIMA, M. G.; MORAES, A. M.; NUNES, L. A. P.; ANDRADE JÚNIOR, A. S (org) .**Climas do Piauí: interações com o ambiente**. Teresina: Edufpi, 2020. p.16-34.

LIN, X.; ZHANG, S.; HOU, X.; XU, Z. Impact of Land Use Change on Watershed Soil Erosion Under Different Development Scenarios. **Environmental Engineering Science**, v. 39, n. 4, p. 379-392, 2022.

LOURENÇO, L. NUNES, A. **Catástrofes mistas: uma perspectiva ambiental**. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra. 2019. p. 1-36.

MARTIN, A.P.; TURNBULL, R.; RISSMANN, C.W.; RIEGER, P. Heavy metal and metalloid concentrations in soils under pasture of southern New Zealand. **Geoderma Regional**, v. 11, p. 18-27, 2017.

MCDOWELL, R. W. Assessing the leaching of cadmium in an irrigated and grazed pasture soil. **Environmental Pollution**, v. 292, p. 118430, 2022.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Caderno da região hidrográfica do Parnaíba**. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente. 2006. Disponível em: <https://www.terrabrasilis.org.br/ecotecadigital/index.php/estantes/gestao/698-caderno-da-regiao-hidrografica-do-parnaiba>. Acesso em: 26 mai. 2024.

MORO, L. D.; PAULI, J.; MACULAN, L. S.; NECKEL, A.; PIVOTO, D.; LAIMER, C. G.; BODAH, E. T.; BODAH, B. W.; DORNELLES, V. C. Sustainability in agribusiness: analysis of environmental changes in agricultural production using spatial geotechnologies. **Environmental Development**, v. 45, p. 100807, 2023.

MORAIS, R. C. S.; SALES, M. C. L. Estimativa do Potencial Natural de Erosão dos Solos da Bacia Hidrográfica do Alto Gurguéia, Piauí - Brasil, com uso de Sistema de Informação Geográfica. **Caderno de Geografia**, v. 27, n. 1, p. 84-10, 2017.

NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, L. H. V.; SILVA, F. L.; BIONDI, C. M.; CAMPOS, M. C. C. Natural concentrations and reference values of heavy metals in sedimentary soils in the Brazilian Amazon. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 190, n. 10, p. 2-9, 2018.

OLIVEIRA, L. N. AQUINO, C. M. S. Análise espacial do índice de aridez na sub-bacia hidrográfica do Rio Gurguéia Piauí. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 14, n. 4, p. 2988-2997, 2021.

PEREIRA, G.; VALENTE, D. S. M.; QUEIROZ, D. M.; COELHO, A. L. F.; COSTA, M. M.; GRIFT, T. Smart-Map: an open-source qgis plugin for digital mapping using machine learning techniques and ordinary kriging. **Agronomy**, v. 12, n. 6, p.1350, 2022.

R CORE TEAM: **A language and environment for statistical computing**., Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2023.

RASHID, A.; SCHUTTE, B. J.; ULERY, A.; DEYHOLOS, M. K.; SANOGO, S.; LEHNHOFF, E. A.; BECK, L. Heavy Metal contamination in agricultural soil: environmental pollutants affecting crop health. **Agronomy**, v. 13, n. 6, p. 1521, 2023.

RIMÁ, F. B.; SILVA, Y. J. A. B.; TEIXEIRA, M. P. R.; MAIA, A. J.; ASSIS, K. G. O.; SILVA, R. J. A. B.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; SILVA, Y. J. A. B.; LOPES, J. W. B.; BARBOSA, R. S. Phosphorus in soils and fluvial sediments from a Cerrado biome watershed under agricultural expansion. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 194, n. 5, p. 388, 2022.

SEPLAN - Secretaria de Estado do Planejamento. **Território de desenvolvimento do Piauí**. Piauí: Territórios Desenvolvimento e Participação. 2022. Disponível em: http://www.seplan.pi.gov.br/download/202203/SEP25_8df72c3edc.pdf. Acesso em: 28 ago. 2023.

SILVA, Y. J. A. B.; OLIVEIRA, E. B.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, T. S.; BOECHAT, C. L.; TEIXEIRA, M. P. R.; BARBOSA, R. S.; SINGH, V. P.; SENA, A. F. S. Quality reference values for rare earth elements in soils from one of the last agricultural frontiers in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 78, p. 1-7, 2021.

SIMPLÍCIO, A. A. F.; COSTA, C. A. G.; NAVARRO-HEVIA, J.; ARAÚJO, J. C. Erosion at hillslope and micro-basin scales in the Gilbués desertification region, Northeastern Brazil. **Land Degradation & Development**, v. 32, n.3, p.1487-1499, 2020.

SINGH, A. K.; ZHU, X.; CHEN, C.; WU, J.; YANG, B.; ZAKARI, S.; JIANG, X. J.; SINGH, N.; LIU, W. The role of glomalin in mitigation of multiple soil degradation problems. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 9, 1604-1638, 2020.

SKORUPA, A. L. A.; BISPO, F. H. A.; ASSUNÇÃO, S. A.; OLIVEIRA, J. R.; LIMA, F. R. D.; TEIXEIRA, M. B.; GUILHERME, L. R. G.; SCOLFORO, J. R. S.; ZINN, Y. L., MARQUES, J. J. Spatial distribution of Pb and Zn in soils under native vegetation in Southeast Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 46, n. 3, p. 1-18, 2024.

SOUSA, J. C. G.; SILVA, Y. J. A. B.; MARTINS, V.; RODRIGUES, S.; TEIXEIRA, M. P. R.; DALTO, P. H.; NEVES, L. V. M. W.; SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ, A. R.; BARBOSA, R. S. Diffuse reflectance spectroscopy for mapping soil carbon stock in the Gilbués desertification region at Brazilian Cerrado. **Land**, v. 12, n. 9, p. 1812-1826, 2023.

TAGHAVI, M.; DARVISHIYAN, M.; MOMENI, M.; ESLAMI, H.; FALLAHZADEH, R. A.; ZAREI, A. Ecological risk assessment of trace elements (TEs) pollution and human health risk exposure in agricultural soils used for saffron cultivation. **Scientific Reports**, v. 13, p. 4556, 2023.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solos**. Parte I- Análises físicas e Parte II - Análises químicas. 3. ed. revisada e ampliada. Brasília - DF: Embrapa, 2017.

TÓTH, G.; HERMANN, T.; SZATMÁRI, G.; PÁSZTOR, L. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. **Science of The Total Environment**, v. 565, p. 1054-1062, 2016.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** Washington, DC: 41, 1998. Disponível em: <https://www.epa.gov/emergency-response-research>. Acesso em 18 nov. 2022.

VALLADARES, G. S.; ROCHA JÚNIOR, A. F.; AQUINO, C. M. S. Caracterização de solos no núcleo de desertificação de Gilbués, Piauí, Brasil, e sua relação com os processos de degradação. **Physis Terrae - Revista Ibero-Afro-Americana de Geografia Física e Ambiente**, v. 2, n. 1, p. 115-135, 2020.

WEISSMANNOVÁ, D.; MIHOČOVÁ, S.; CHOVANEC, P.; PAVLOVSKÝ, J. Potential ecological risk and human health risk assessment of heavy metal pollution in industrial affected soils by coal mining and metallurgy in Ostrava, Czech Republic. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 22, p. 4495, 2019.

WESTERHOLT, R. A simulation study to explore inference about global Moran's I with random spatial indexes. **Geographical Analysis**, v. 55, n. 4, p. 621-650, 2022.

XIANG, M.; LI, Y.; YANG, J.; LEI, K.; LI, Yi; LI, F.; ZHENG, D.; FANG, X.; CAO, Y. Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of heavy metal contents in soil and crops. **Environmental Pollution**, v. 278, p. 116911, 2021.

XIE, L.; LI, P.; MU, D. Spatial distribution, source apportionment and potential ecological risk assessment of trace metals in surface soils in the upstream region of the Guanzhong Basin, China. **Environmental Research**, v. 234, p. 116527, 2023.

ZHANG, Q.; WANG, C. Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: a review. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 231, n. 7, p. 2-10, 2020.

ZHAO, G.; MA, Y.; LIU, Y.; CHENG, J.; WANG, X. Source analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around heavy metal industry in Anxin County. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 10562, 2022.

ZHONG, X.; CHEN, Z.; LI, Y.; DING, K.; LIU, W.; LIU, Y.; YUAN, Y.; ZHANG, M.; BAKER, A. J. M.; YANG, W. Factors influencing heavy metal availability and risk assessment of soils at typical metal mines in Eastern China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123289, 2020.

ANEXOS

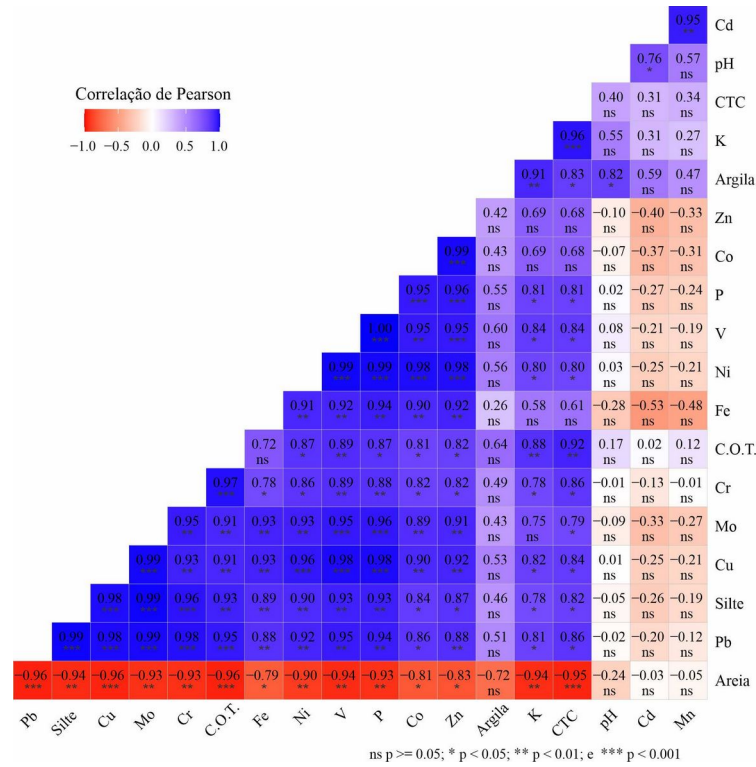


Figura S1 - Correlação de Pearson entre metais e atributos do solo em florestas plantadas.

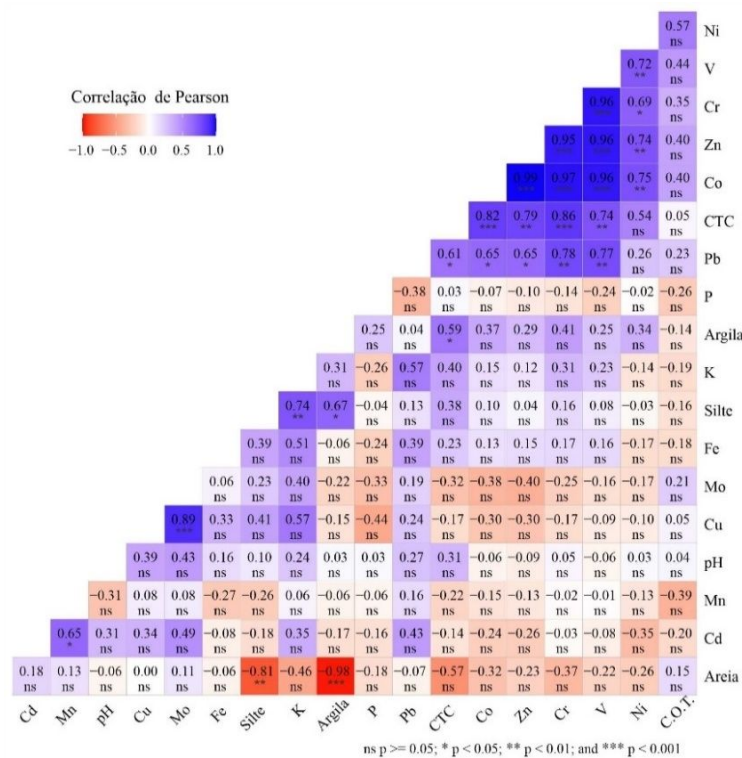


Figura S2 - Correlação de Pearson entre metais e atributos do solo em áreas urbanas.

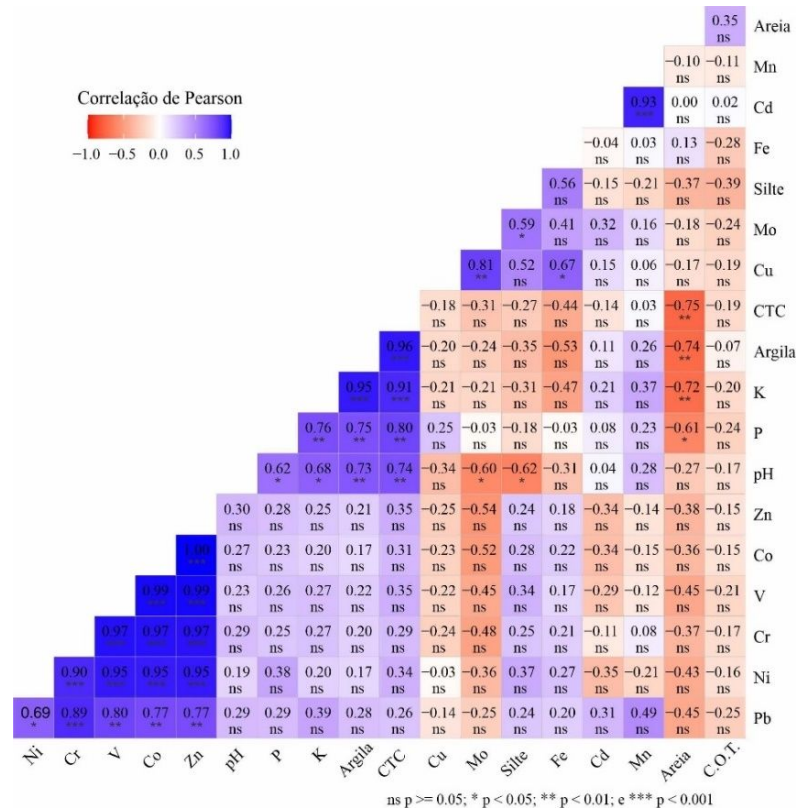


Figura S3 - Correlação de Pearson entre metais e atributos do solo em culturas anuais.

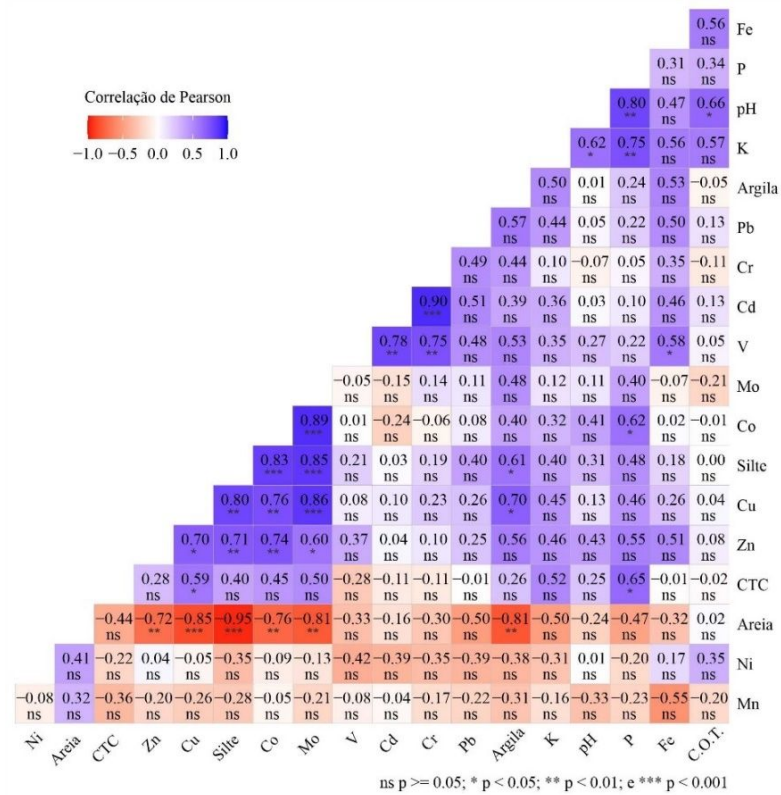


Figura S4 - Correlação de Pearson entre metais e atributos do solo em pastagem.

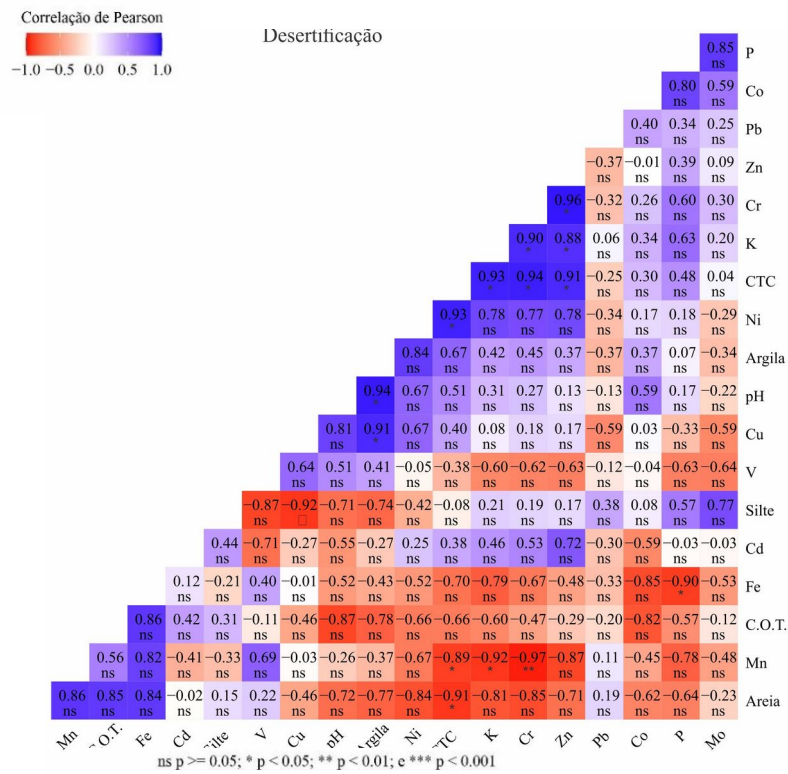


Figura S5 - Correlação de Pearson entre metais e atributos do solo em áreas de desertificação.

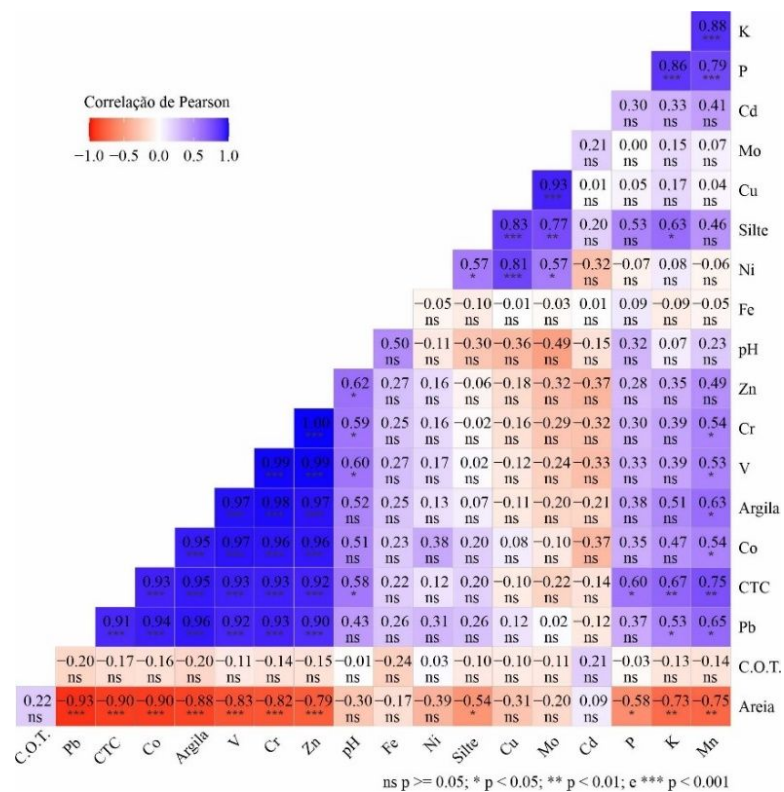


Figura S6 - Correlação de Pearson entre metais e atributos do solo em culturas perenes.

Tabela S1 - Comparação dos tipos de solos ou geomorfologia dos diferentes estados brasileiros, âmbito internacional e de bacias hidrográficas.

Tipos de solos e geologia	
Europa ^a	Materiais de rochas ígneas: sedimentos metamórficos, sedimentares e vulcânicos
Argélia ^b	Latossolos e Argissolos
Cuba ^c	Solos desenvolvidos a partir de rochas ultramáficas e uma pequena porção sedimentar
Amazonas ^d	Solos compostos por caulinita, clorita, illita e argilominerais esmectita
Paraíba ^e	Planossolos, Argissolos, Latossolos e Luvisolos, constituídos a partir de rochas sedimentares e embasamento cristalino.
Pará ^f	Rochas contituídas de arenitos, conglomerados, carbonatos e argilitos.
Piauí ^g	Latossolos, Argissolos, Neossolos
Bacia do rio Hunchun ^h	Latossolos e Argissolos
Bacia do rio Verruga River ⁱ	Latossolos de textura areno-argilosa, Argissolos, com cobertura de saprolita, quartzo e quartzito, com depósitos eluviais e coluviais.
Bacia do rio Uruçuí-Preto ^j	Rochas sedimentares, predominantemente arenito, argiloso, folhelho e siltito, com predominância das classes de solos Neossolos, Latossolos e Argissolos
Bacia do rio Gurguéia	Latossolos, Neossolos, Argissolos, Plintossolos, com presença de siltitos, arenitos, lamaçais e conglomerados, sedimentos clásticos médios a grosseiros, granitos ígneos com enclaves máficos e ultramáficos com níveis de argila, rochas metamórficas e depósitos aluviais.

Fonte: ^a Tóth *et al.* (2016). ^b Laribi *et al.* (2023). ^c Alfaro *et al.* (2015). ^d Nascimento *et al.* (2018). ^e Almeida Junior *et al.* (2016). ^f Gonçalves *et al.* (2022). ^g Boechat *et al.* (2020). ^h Guo *et al.* (2020). ⁱ Cardoso *et al.* (2023). ^j Brito *et al.* (2020).

Tabela S2 - Índice de risco ecológico de cada metal.

Metal	Culturas anuais	Culturas perenes	Floresta Plantada	Pastagem	Urbana	Desertificação
IRE						
Cd	30,20	20,13	0,00	20,13	40,27	181,21
Co	3,50	3,93	1,31	3,06	17,04	58,56
Cr	1,27	0,78	0,61	1,16	1,40	2,03
Cu	4,79	3,29	3,00	4,41	6,48	23,75
Mo	11,31	11,31	3,23	14,54	15,35	9,69
Ni	3,11	2,76	1,90	2,59	11,83	43,71
Pb	2,20	2,32	1,60	2,60	4,25	11,22
V	1,31	0,88	0,54	1,35	1,38	1,76
Zn	0,99	1,02	0,69	1,49	2,80	7,50