

Fator de Enriquecimento para Metais Pesados em Cambissolos Háplicos no Estado do Rio Grande do Norte⁽¹⁾

Welka Preston⁽²⁾; Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽³⁾; Valdomiro Severino de Souza Júnior⁽³⁾; Hailson Alves Ferreira⁽⁴⁾; William Ramos da Silva⁽⁵⁾ e Wildson Morais da Silva⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Parte da Tese do Doutorado da primeira autora, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE.

⁽²⁾ Doutora em Ciência do Solo, PDJ/ DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE, E-mail: welkapreston@hotmail.com; ⁽³⁾ Professor DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁴⁾ Doutor em Fitopatologia, PNP/ DEPA - Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁵⁾ Graduando em Agronomia. Bolsista PIBIC/CNPq. Universidade Federal Rural de Pernambuco; ⁽⁶⁾ Mestrando em Ciências do Solo, DEPA- Universidade Federal Rural de Pernambuco.

RESUMO: A concentração e distribuição de metais pesados na superfície dos solos são dependentes da natureza da rocha a partir da qual o solo foi derivado, dos processos intempéricos e de formação do solo, além da contribuição da atividade antrópica. O objetivo deste trabalho foi determinar o fator de enriquecimento e, ou depleção dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn em 3 perfis de Cambissolo Háplico no Estado do Rio Grande do Norte. Foram abertos 11 perfis de solo para avaliação do enriquecimento ou depleção dos metais estudados. A abertura das amostras foi realizada pelo método do EPA 3052 (total). A determinação das concentrações foi realizada por ICP/OES e AA. O fator de enriquecimento não determina a intensidade da contaminação nos solos, mas dá um indicativo do aumento na concentração de um determinado metal no ambiente. O conhecimento do cenário entorno do perfil analisado é fundamental para se ter embasamento e poder inferir sobre a fonte originária do metal analisado, mediante o valor calculado do FE, se do material de origem ou antropogênica.

Termos de indexação: Elementos traço; Adsorção de metais; Solos calcários; Afinidade geoquímica.

INTRODUÇÃO

Os teores de metais pesados nos solos são resultantes de fontes naturais, atividades antropogênicas, e, ou combinação de ambas. Técnicas de normalização têm sido utilizadas com o propósito de diferir entre as ocorrências naturais de metais em solos e as fontes antropogênicas (Muñoz-Barbosa et al., 2012).

O fator de enriquecimento (FE) foi inicialmente desenvolvido para especular sobre a origem dos elementos na atmosfera, precipitação ou água do mar (Duce et al., 1975). Seu uso foi progressivamente estendido ao estudo de solos, sedimentos de lagos, turfa, rejeitos e outros materiais ambientais (Loska et al., 1997).

Atualmente, a abordagem do FE está sendo amplamente utilizada para avaliar os efeitos dos processos pedogenéticos e outros fatores não litogênicos, como por exemplo, influência antrópica, na abundância de elementos no solo (Dragovic et al., 2008; Nael et al., 2009; Muñoz-Barbosa et al., 2012).

O FE expressa a relação entre a abundância do elemento de interesse e um elemento litogênico conservador, sem origem antrópica significativa, comparativamente à relação correspondente entre os dois elementos no material de origem (Bowen, 1979). Quando calculado com elemento de referência apropriado, o FE têm-se mostrado eficiente na detecção e quantificação de metais pesados exógenos no solo (Sterckeman et al., 2006). O elemento de referência deve ser pouco afetado por processos intempéricos e deve apresentar mínima variabilidade de ocorrência (Loska et al., 1997).

Considerando que fontes exógenas, a exemplo das atividades antrópicas, interferem nas concentrações de metais pesados nos solos, objetivou-se neste trabalho determinar o fator de enriquecimento e, ou depleção dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn em 3 perfis de Cambissolo Háplico no Estado do Rio Grande do Norte.

MATERIAL E MÉTODOS

Local do estudo

Foram abertos 3 (três) perfis de solo no Estado (Figura 1), sendo estes selecionados de acordo com o mapa exploratório de reconhecimento de solos (escala 1:500.000) do Boletim Técnico 21 (Brasil, 1968) e o arcabouço geológico do Rio Grande do Norte adaptado de Medeiros et al. (2010). Desta forma, os principais grupos litológicos e classes de solos representativos do estado foram amostrados.

Coleta das amostras de solo

Os perfis foram abertos em locais de mata nativa, com mínima interferência antrópica, até os horizontes pedogenéticos mais profundos C ou Cr. Os perfis foram descritos de acordo com o Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (Santos et al., 2005). As amostras de cada horizonte foram coletadas em duplicata para posteriores análises físicas e químicas. Identificação dos perfis, classificação dos solos, localização, altitude, município e vegetação encontram-se no **Quadro 1**. Os locais amostrados foram georeferenciados e alocados conforme o mapa de distribuição dos pontos (**Figura 1**), utilizando-se de aparelho GPS (Garmin Map 60C Sx, precisão de ± 8 m). Os dados foram plotados com auxílio de sistema de informação geográfica (SIG) ArcGis 9.3.

Abertura das amostras para determinação dos metais e controle de qualidade da análise

Foi feita a maceração da TFSA (5 cm³) em almofariz de ágata, até que toda a amostra passasse em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

Para extração dos metais pesados foi utilizado o método EPA 3052 (USEPA, 1996) para determinação do teor total dos metais nas amostras de solo. A abertura foi realizada em sistema fechado, forno de microondas (MarsXpress). O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando a amostra de solo com valores certificados para metais - SRM 2709 San Joaquin soil, certificados pelo NIST. Todas as recuperações foram satisfatórias.

Determinação dos metais por espectroscopia

A determinação dos teores de prata (Ag), bário (Ba), antimônio (Sb), vanádio (V), titânio (Ti) e zircônio (Zr) foi efetuada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). O sistema de introdução de amostra foi via amostrador automático AS 90 plus. Os metais cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer) técnica de chama (ar-acetileno).

Avaliação do enriquecimento ou depleção dos metais pesados

O enriquecimento ou depleção dos metais pesados (M) foi avaliado utilizando Zr como elemento de referência, sendo o fator de

enriquecimento (FE) calculado a partir da equação abaixo (Blaser et al., 2000) utilizando o teor total de metais:

$$FE = \frac{\left(\frac{M}{Zr}\right) \text{ Horizonte X}}{\left(\frac{M}{Zr}\right) \text{ Horizontes B/C, C ou R}}$$

FE= Fator de enriquecimento

M= Teor total de metal pesado considerado

Zr= Teor total de zircônio

FE < 1 depleção e FE > 1 enriquecimento

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se no Cambissolo Háplico (P1) (**Figura 2**) o enriquecimento dos metais Ba e Cd em toda extensão do perfil. Este perfil foi desenvolvido sobre rochas calcárias que podem ser enriquecidas em Cd (Sterckeman et al., 2006). O Ba pode substituir Ca ou Mg na estrutura dos carbonatos, por apresentar características semelhantes a estes macroelementos (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

Ainda no Cambissolo Háplico (P1) destaque deve ser dado ao Mn, que apresentou um FE considerável apenas no horizonte Bi2 (1,97). Provavelmente, os carbonatos ricos em Mn foram solubilizados e este metal lixiviado para subsuperfície, concentrando-se no horizonte com maior teor de argila. Sterckeman et al. (2006) estudando o enriquecimento e, ou empobrecimento de metais pesados em solos calcários, atribuíram o enriquecimento de horizontes mais profundos, aos processos de dissolução dos carbonatos e lixiviação.

O Cambissolo Háplico (P2) (**Figura 2**) mostrou comportamento semelhante ao Cambissolo Háplico (P1). Também foi desenvolvido de rochas calcárias, apresentando-se como o menor em profundidade entre os perfis analisados. Verificou-se um pequeno enriquecimento para os metais Ti e V, e um pouco maior para o Mn.

O Cambissolo Háplico (P3) (**Figura 2**) apresentou enriquecimento somente para o Fe. Provavelmente, durante a pedogênese deste perfil originado de calcário, houve a dissolução dos carbonatos liberando os metais em solução. Estes foram preferencialmente mais perdidos por lixiviação do que o Fe, que permaneceu em concentrações mais elevadas na forma de óxidos. De acordo com Sterckman et al. (2006), os horizontes de solos calcários são formados a partir da descarbonatização da rocha mãe, e os processos que levam à dissolução dos carbonatos e a formação destes horizontes podem ter causado a



lixiviação dos metais. Segundo Bini et al. (2011), a concentração de um elemento é primeiramente influenciada pelo material de origem e, posteriormente, pelos processos de formação que modificam a composição geoquímica básica e redistribuem o conteúdo de metais dentro do perfil.

CONCLUSÕES

O fator de enriquecimento não determina a intensidade da contaminação nos solos, mas dá um indicativo do aumento na concentração de um determinado metal no ambiente.

O conhecimento do cenário entorno do perfil analisado é fundamental para se ter embasamento e poder inferir sobre a fonte originária do metal analisado, mediante o valor calculado do FE, se do material de origem ou antropogênica.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão da bolsa. A UFRPE pelo espaço físico fornecido e aos Professores do PPGCS pelo ensinamento a mim transmitido.

REFERÊNCIAS

- BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 109: 125–133, 2011.
- BLASER, P.; ZIMMERMANN, S.; LUSTER, J.; SHOTYK, W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *The Science of the Total Environment*, 249: 257–280, 2000.
- BOWEN, H. J. M. *Environmental chemistry of the elements*. New York: Academic Press, 1979. 333p.
- BRASIL. Mistério da Agricultura. Mapa Exploratório-Reconhecimento de solos do Estado do Rio Grande do Norte, Recife, Sudene, 1968. (Mapa col. 94 x 84 cm - Esc. 1:500.000).
- DRAGOVIC', S.; MIHAILOVIC', N.; GAJIC, B. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, 72: 491–495, 2008.
- DUCE, R. A., HOFFMANN, G.L., ZOLLER, W. H. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? *Science*, 187: 59–61, 1975.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. *Trace elements from soil to human*. New York: Springer, 2007. 450p.
- LOSKA, K.; CEBULA, J.; PELCZAR, J.; WIECHULA, D.; KWAPULINSKI, J. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93: 347–365, 1997.
- MEDEIROS, V.C. DE.; NESI, J.R.; NASCIMENTO, M.A.L. DO. Recursos Minerais. In: PFALTZGRAFF, P.A.S.; TORRES, F.S.M. *Geodiversidade do Estado do Rio Grande do Norte*. 2010. 49–64p.
- MUÑOZ-BARBOSA, A.; GUTIÉRREZ-GALINDO, E.A.; DAESSLÉ, L.W.; OROZCO-BORBÓN, M.V.; SEGOVIA-ZAVALA, J.A. Relationship between metal enrichments and a biological adverse effects index in sediments from Todos Santos Bay, northwest coast of Baja California, México. *Marine Pollution Bulletin*, 64: 405–409, 2012.
- NAEL, M.; KHADEMI, H.; JALALIAN, A.; SCHULIN, R.; KALBASI, M.; SOTOHIAN, F. Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran. *Geoderma*, 152: 157–170, 2009.
- SANTOS, R. D., LEMOS, R. C., SANTOS, H. G., KER, J. C., ANJOS, L. H. C. *Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo*. 5ª ed. Revista e ampliada. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2005.
- STERCKEMAN, T.; DOUAY, F.; BAIZE, D.; FOURRIER, H.; PROIX, N.; SCHVARTZ, C.; CARRIGNAN, J. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*, 57: 392–410, 2006.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. *Soil screening guidance: Technical background document*. USEPA Rep. 540/R-95/128. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

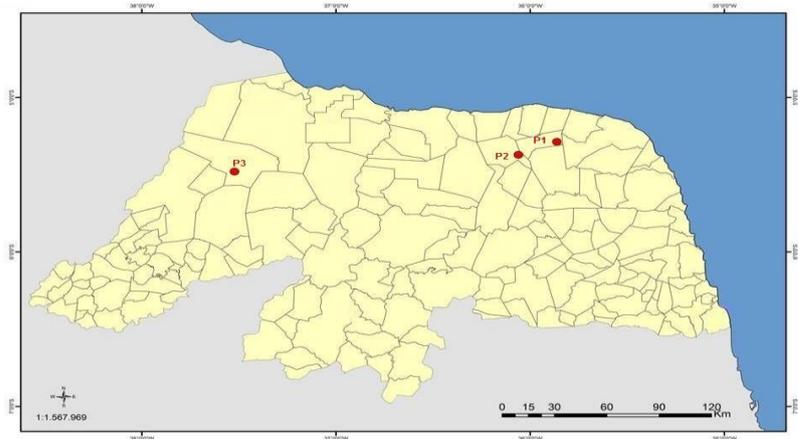


Figura 1: Localização dos perfis de solo amostrados dentro do estado do Rio Grande do Norte

Quadro 1: Identificação do perfil, material de origem, classificação do solo, altitude, município e vegetação.

Perfil	Material de Origem	Classificação do Solo	Localização SW	Altitude (m)	Município	Vegetação
1	Calcário Jandaíra	Cambissolo Háplico	05°17'12,2"/ 35°51'45,6"	124	Parazinho	Caatinga hipoxerófila
2	Calcário Jandaíra	Cambissolo Háplico	05°22'15,3"/ 36°03'38,5"	110	Jandaíra	Caatinga hiperxerófila
3	Calcário Jandaíra	Cambissolo Háplico	05°28'46,9"/ 37°31'23,5"	44	Governador Dix Sept Rosado	Caatinga hiperxerófila

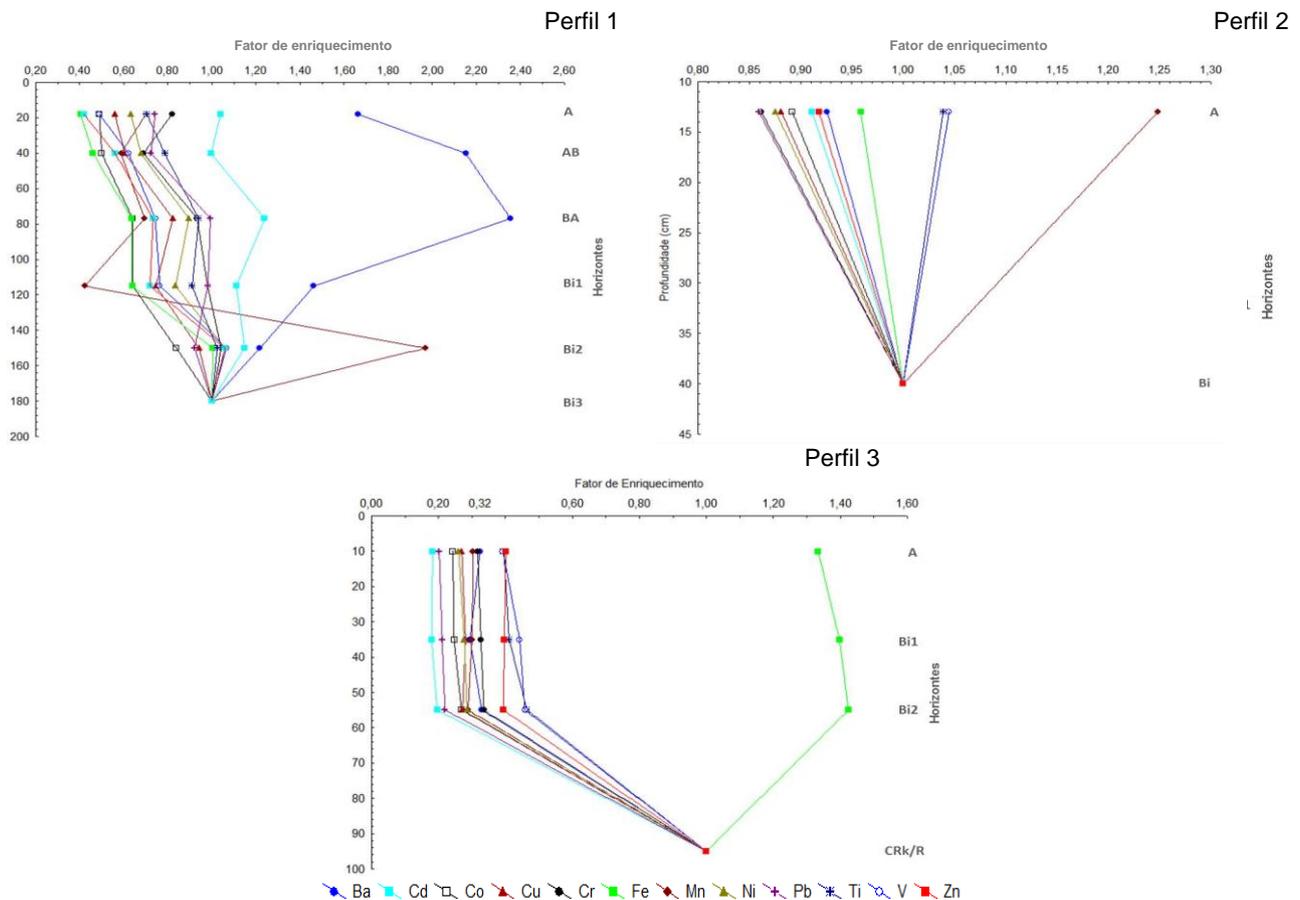


Figura 2 – Evolução vertical do fator de enriquecimento (FE) para metais pesados em 3 perfis de Cambissolo Háplico no Estado do Rio Grande do Norte.